

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

Robert DIEBOLD

Ingénieur chimiste I.C.N.

Préparateur à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude de la Cémentite et des
Cémentites complexes de Chrome et de Fer.

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 octobre 1937 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. TRAVERS.

Examineurs . } CHEVALLIER.
URION.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1937

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

de la

CÉMENTITE

et des

Cémentites complexes de Chrôme et de Fer



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547411_0071

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

Robert DIEBOLD

Ingénieur chimiste I.C.N.

Préparateur à la Faculté des Sciences de Nancy

**1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude de la Cémentite et des
Cémentites complexes de Chrome et de Fer.**

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 octobre 1937 devant la Commission d'examen

Président . . . MM. TRAVERS.

Examineurs . } CHEVALLIER.
URION.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1937

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: N...

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.,
RAYBAUD, BOURION, CUÉNOT, GAIN, LEAU.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR,
RICHARD, FRIEDEL

Secrétaire honoraire: M. BERTRAND.

Professeurs:

MM. N...	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
N...	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N...	Chimie physique et Electrochimie
N...	Calcul différentiel et intégral.
DELSARTE	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
URION	Chimie.
DUBREIL	Mathématiques appliquées.
JOLY	Géologie de Lorraine.
LAPORTE	Physique.

Maîtres de conférences:

MM. LENOIR	Botanique.
LERAY	Mathématiques
POIROT	Physique.

Secrétaire: M. LAPOINTE



A MES PARENTS

*Témoignage d'affection et de fidèle
reconnaissance.*

MAISON
DE LA BIBLIOTHEQUE
MUSEE
NATIONAL
D'HISTOIRE NATURELLE
PARIS

A MON MAITRE

Hommage respectueux et reconnaissant.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous allons exposer a été effectué au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Nancy sous la bienveillante direction de M. le Professeur A. TRAVERS, Directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques, qui nous l'avait inspiré.

Que notre Maître veuille bien recevoir ici l'expression de notre profond respect et de notre vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il ne s'est pas lassé de nous prodiguer et pour la paternelle sollicitude qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Que M. le Professeur URION soit ici remercié d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Toute notre reconnaissance va également à M. le Professeur CHEVALLIER de l'Institut de Physique qui a bien voulu effectuer pour nous, à son laboratoire des mesures qui nous ont été précieuses.

Que M. MALAPRADE accepte également tous nos remerciements pour l'amabilité avec laquelle il nous a toujours si amicalement rendu service.

Que nos bons camarades J. AUBRY, F. CLAUSE, J. FUSS et X. THIESSE soient remerciés pour l'amitié qu'ils ont toujours fait régner au Laboratoire et les multiples services qu'ils n'ont cessé de nous rendre.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU CARBURE DE FER

Dans le but d'effectuer des recherches sur le potentiel électrochimique de la cémentite, Fe_3C , dans différents milieux, nous avons été amené à préparer ce composé à l'état de pureté.

On trouve dans la littérature de nombreux essais de préparation du carbure de fer. Nous pouvons distinguer deux classes dans les modes de préparation utilisés.

a) Le procédé par union directe, au four électrique, du fer et du carbone ou par réaction du fer et de ses oxydes sur une substance dite « carburisante » (oxyde de carbone, méthane, cyanures alcalins fondus) capable de céder du carbone: donc le procédé de synthèse.

b) L'isolement du carbure de fer de mélanges ou de combinaisons le contenant (fontes, aciers): ou procédé d'analyse.

Beaucoup d'auteurs ayant utilisé la synthèse objectent que dans la méthode d'analyse on risque de transformer, de modifier ou de détruire en partie le

composé à isoler, à quoi ceux qui utilisent la méthode d'analyse peuvent répondre qu'il n'y a pas de cas où par synthèse on tombe directement sur Fe_3C chimiquement pur.

a). **Procédé de synthèse**

MOISSAN (1) en fondant au four électrique du fer pur et en y incorporant du charbon de sucre avait réussi à obtenir après trempe une fonte renfermant environ 3 à 4 % de carbone combiné. Plus récemment WEVER (2), RUER (3) et plus spécialement LISSNER (4) ont réussi des préparations quasi parfaites de carbure, LISSNER ayant atteint le produit théorique après purification.

D'autre part PINGAULT (5) en faisant agir à 650° et à l'abri de l'air des cyanures alcalins fondus sur le fer pulvérisé a obtenu le carbure Fe_3C . Il l'a également atteint (PINGAULT) (6) en électrolysant dans des conditions analogues, à 650° , un bain de cyanure de sodium entre des électrodes de fer.

b) **Procédé par analyse**

Ce mode d'isolement du carbure consiste à attaquer par les acides dilués par exemple une fonte ou un acier en se basant sur le fait que la vitesse d'attaque du carbure est plus faible que celle de la phase ferrite. Mais il faut remarquer *qu'il y a toujours en même temps décomposition partielle du carbure avec libération de carbone et attaque de la cémentite avec production de carbures d'hydrogène.*

Nous étudierons plus loin dans le détail le mécanisme de la réaction. Bornons-nous à rappeler ici les techniques proposées :

1° L'attaque par les acides dilués (HCl, H₂SO₄, CH₃-COOH) isolés ou en mélange, à différentes concentrations.

2° L'électrolyse dans les acides dilués.

1° MYLIUS, FOERSTER et SCHOENE (7) ont étudié le rôle de l'acide et ont montré que le rendement en carbure dans l'attaque du métal ferreux est meilleur quand on se sert d'acide acétique à la concentration N.

Acide utilisé	Rendement en carbure
CH ₃ -COOH N	19-20 %
H ₂ SO ₄ 1/2 N	17 %
H ₂ SO ₄ 4 N	12 %
HCl 1/2 N.....	15 %
HCl 2 N	8 %
HCl 4 N	5 %

le meilleur rendement étant atteint au prix d'une réaction très lente.

D'autres auteurs comme MAURER et HARTMANN (8), SCHENCK et STENKHOFF (9) utilisent l'attaque par l'acide sulfurique dilué de densité 1,07 à 1,1. RUER (3) a employé l'acide chlorydrique dilué et les acides acétique, chlorhydrique et formique en mélange.

2° Pour séparer le carbure de fer par électrolyse on désagrège l'alliage dans un bain d'acide chlorhydrique dilué ($d = 1,02$) ARNOLD et READ (10); ou d'acide sulfurique 2N CAMPBELL (11) ou d'acide acétique normal, WESTGREN et PHRAGMEN (12), en le plaçant à l'anode, la cathode étant en platine.

*
**

Quelle que soit la méthode on obtient toujours un résidu comprenant le carbure et le carbone libéré par la décomposition partielle. Le problème de l'isolement du carbure pur revient donc à éliminer le carbone.

L'un des moyens, le plus simple, consiste évidemment à faire flotter le carbone. Pratiquement on l'élimine soit dans les liqueurs d'attaque, soit ensuite dans des liqueurs lourdes RUFF et GERSTEN (13).

Toutefois la méthode de lévigation est longue et entraîne une forte baisse de rendement puisque les particules les plus fines de carbure sont entraînées avec le carbone.

MOISSAN (1) au contraire ainsi que MITTASCH et KUSS (14) ont brûlé, disent-ils, ce carbone par l'acide nitrique fumant de densité supérieure à 1,52 et à une température inférieure à 35°. Fe_3C ne serait pas attaqué. Nous n'avons pu vérifier ce fait et nous signalerons plus loin (action des acides sur le carbure de fer) ce que nous avons observé.

Après lavage et séchage dans l'azote privé d'oxygène on atteint le composé théorique Fe_3C .

On constate toutefois dans la littérature que beaucoup d'auteurs ont travaillé sur des cémentites contenant du carbone libre.

La teneur en carbone du carbure pur étant 6,67 %, ARNOLD et READ (10) signalent que leur carbure était plus riche.

A. WESTGREN (12) a obtenu des cémentites où il a trouvé :

$$C \% = 6,85 \quad 8,90 \quad 11,65$$

MITTASCH et KUSS (14) donnent 6,85 : chiffres qui suffisent à montrer la difficulté de cette purification.

*
* *

N'ayant pas de four nous permettant de fondre facilement les alliages à 1600° nous avons utilisé la méthode d'analyse en nous servant d'une *fonte blanche extrêmement pure ayant une très faible teneur en Si et Mn*.

$$C\% : 3,4 \quad Mn \% : \text{traces} \quad Si \% : 0,3$$

Nous avons employé les deux méthodes :

α) attaque électrolytique par HCl (d : 1,02) méthode d'ARNOLD et READ (10) et

β) attaque acide par CH₃COOH en solution normale, méthode de MYLIUS, FOERSTER et SCHOENE (7).

α) ATTAQUE ELECTROLYTIQUE

Nous avons soudé un bloc de fonte blanche par l'intermédiaire d'une soudure spéciale à un gros fil de cuivre de 4 m/m qui servait d'arrivée de courant. Cette électrode servait d'anode et plongeait dans un bécber de 2 litres, la cathode était une plaque de platine. On ajoutait l'acide dilué de manière à ne pas faire plonger la soudure dans le bain. Le bloc avait été choisi suffisamment allongé pour qu'il y ait une grande surface d'électrolyse. On lançait alors le courant dont l'intensité était de l'ordre de 0,05 à 0,075 ampère par cm^2 . On remplaçait de temps en temps l'acide. Le carbure isolé par cette méthode reste collé à l'électrode en formant une texture spongieuse qu'il faut gratter au couteau, opération que l'on faisait environ tous les deux jours d'électrolyse continue. En opérant de cette manière il n'est pas rare d'entraîner de petits morceaux du métal d'origine, non attaqués. On faisait alors tomber tout le résidu métallique avec le reste d'électrolyte dans un mortier où on broyait le tout. Puis on le faisait passer dans un bécber où on le lavait de nombreuses fois à l'eau distillée. On opérait dans un bécber de forme haute et suffisamment vite pour que les parties les moins denses soient entraînées. On continuait le lavage en utilisant l'alcool. Enfin on utilisait un solvant plus dense, le trichloréthylène ($d = 1,47$) fraîchement distillé qui permettait de faire flotter le carbone libre et qui en plus dissolvait les carbures d'hydrogène liquides susceptibles d'adhérer à la cémentite.

Le reste du trichloréthylène était enlevé à l'alcool. Le résidu métallique était encore lavé à l'alcool absolu puis à l'éther anhydre. En principe chaque opération était effectuée suffisamment de fois pour qu'il n'y ait plus rien en suspension au bout de temps n'excédent pas une minute.

On chassait l'éther en atmosphère d'azote sur un creuset de pâte de verre Iena G₃. Le carbone ainsi obtenu était très friable, constitué de grains très fins se clivant facilement entre les doigts et laissant une impression d'onctuosité. Cependant il *présentait toujours un aspect jaune paille que nous avons attribué à une oxydation très faible*. Nous avons essayé d'obvier à cet inconvénient en surveillant de plus près toute la préparation, ceci sans résultat appréciable. Vraisemblablement il faut chercher l'origine de cette oxydation superficielle dans la préparation électrolytique elle-même. Y aurait-il une faible oxydation anodique? C'est possible.

Nous avons utilisé le carbure pulvérisé au mortier d'agate et passé au tamis 100, pour les diverses réactions chimiques que nous avons étudiées et également pour la fabrication à la presse hydraulique de petites électrodes (mesure du potentiel).

Contrôle

Ce carbure était *exempt de manganèse* (essai d'oxydation au persulfate et nitrate d'argent négatif) et *de silicium*.

Nous nous sommes posé à ce propos le problème suivant : que devient le silicium dans l'attaque? Il est

fort probable que dans la désagrégation électrolytique de la fonte le silicium s'oxyde à l'état de silice qui disparaît à la livigation; nous citerons en temps utile quelques essais que nous avons effectués à cette intention sur des aciers mangano-siliceux.

Le dosage du carbure, contrairement à ce qu'on pourrait penser, se révèle assez pénible. En effet la combustion du carbure est très rapide et nous avons souvent observé les deux faits suivants: ou bien la vague de CO_2 est tellement brutale qu'elle n'est pas arrêtée par un laveur méthodique à potasse, ou par des tubes de Liebig dans le cas du dosage gravimétrique, ou bien la combustion est seulement superficielle: la surface seule des grains y participant, d'où dans les deux cas analyse par défaut.

Nous avons obtenu des résultats satisfaisants dans la méthode par lecture de volume de gaz de Ströhlein en utilisant des prises assez faibles (250 mg.) et une légère pression d'oxygène. Soit 6,6 % de carbone.

β) ATTAQUE ACIDE SIMPLE

La désagrégation par l'acide acétique normal était au contraire effectuée dans des flacons de 5 litres. On utilisait la fonte blanche pulvérisée finement. Dans certaines opérations nous avons simplement muni le col de nos flacons d'un bouchon de caoutchouc dans lequel passait un tube de verre effilé; nous laissons ainsi le soin à l'hydrogène dégagé de préserver sommairement la réaction de l'oxydation. Dans d'autres cas nous avons muni au contraire les bouchons de fer-

meture de deux tubes, l'un pénétrant dans le liquide jusqu'au fond du flacon, l'autre coupé au ras du bouchon. Nous pouvions ainsi constituer une série de flacons et nous faisons passer de l'azote dans le double but de provoquer une agitation et ensuite de préserver de l'oxydation.

De toute façon l'attaque était extrêmement longue, durait plus d'un mois et nécessitait toute une batterie de flacons car nous ne pouvions songer à attaquer plus de 50 grammes de fonte à la fois. La réaction débutait donc par un dégagement tumultueux d'hydrogène et d'hydrocarbures. Puis petit à petit ce dégagement se faisait plus faible cependant que le liquide d'attaque se colorait de plus en plus en vert.

Nous avons contrôlé le pH des liqueurs avant attaque: acide acétique normal pH environ 2, après attaque de 4 à 5. Ces pH ont été mesurés par notre ami Xavier THIESSE au moyen de l'électrode de verre de Thompson et de l'amplificateur dont il donne le détail dans sa thèse. (THIESSE. *Thèse* Nancy 1937).

On comprend tout de suite qu'à la moindre trace d'oxydation la liqueur se troublait puisque $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite au-dessus de pH 3,5. *Il y avait pratiquement toujours oxydation partielle* malgré toutes les précautions prises. Il est difficile, en particulier, de désaérer rigoureusement la poudre de fonte.

En même temps une grande partie du carbone élémentaire libéré venait flotter en une sorte de mousse à la surface du liquide. La réaction terminée, au moyen d'un long tube, on décantait à la trompe tout

le liquide surnageant; le résidu dense ne se laissait pas facilement aspirer. De ce fait on éliminait :

Le carbone libre (en grande partie), la silice, l'hydroxyde de fer qui auraient pu souiller le composé.

On rassemblait alors tout le résidu métallique, en agitant, dans un grand b cher de 4 litres; on effectuait ensuite une lévigation au moyen d'eau distillée d'abord. On opérait par la suite comme il a été signalé précédemment pour le carbure séparé par voie électrolytique.

Après évaporation de l'éther, le carbure préparé par désagrégation acide simple se présente, même dans le cas où on n'a pris aucune précaution spéciale, sous la forme de *petits grains gris*, à aspect métallique, se pulvérisant bien sous les doigts; en somme tout à fait analogue au composé décrit plus haut, sauf en ce qui concerne l'irisation superficielle du carbure préparé par voie électrolytique, ce qui nous affirme, l'hypothèse de l'oxydation anodique.

Pour l'utilisation ultérieure nous avons également pulvérisé ce carbure au mortier d'agate en nous limitant au passage au tamis 100.

Le contrôle de ce carbure donne lieu aux mêmes remarques que celles faites plus haut. Le dosage du carbone dans des conditions identiques est concordant.

Dans les deux cas nous avons affaire à Fe_3C , la cémentite pure.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ISOLEMENT DE Fe_3C

Nous avons déjà signalé plus haut la curieuse décomposition du carbure Fe_3C en ses éléments dans l'attaque par les acides dilués. MYLIUS, FOERSTER et SCHOENE (7) ont pensé que le carbone ainsi libéré, provenait d'impuretés. CAMPBELL (11) n'avait rien noté d'analogue, il ne parle pas de carbone élémentaire, cependant les dosages de carbone qu'il a effectués sur les produits de la réaction lui ont donné un bilan en carbone tout à fait incomplet qu'il expliquait en disant que du carbone était sans doute retenu sous forme d'hydrocarbure liquide dans la liqueur d'attaque.

SCHENCK et ses collaborateurs, dans un premier article (15), ont noté avec stupéfaction cette libération de carbone. Ils ont signalé quelques facteurs qui, selon eux, influaient sur la réaction. Dans un second article que nous analyserons plus en détail (9) ils ont étudié « la décomposition par les acides du carbure de fer ».

Dans son article de théorie (9) SCHENCK a utilisé tous les résultats expérimentaux que lui a fournis sa première étude « l'attaque acide d'alliages métallographiquement définis, aciers et fontes à teneur en carbone bien connue et de structure très homogène ». Ce travail très complet lui permet d'étudier *les produits de la réaction, hydrogène, carbures d'hydrogène saturés ou non et résidu charbonneux*.

La phase gazeuse était soumise aux traitements successifs: 1° lavage dans une tour à brômer; 2° condensation par l'air liquide et 3° adsorption par le charbon actif. Les résultats bien coordonnés sont rassemblés dans des tableaux très nets.

SCHENCK note tout de suite *l'influence de la concentration en sels ferreux sur la réaction*. En même temps il signale le rôle des sels ferriques qui, dit-il, suffisent même en faible quantité à décomposer totalement le carbure en carbone élémentaire. Toutefois il n'a pas insisté sur l'incohérence apparente de ces données, et il annoncé un article de pure théorie (9) dont nous donnons un résumé succinct.

Présentons tout d'abord un extrait des résultats que SCHENCK a obtenus.

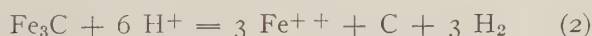
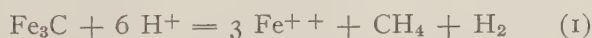
ATTAQUE PAR HCl D'UN ACIER A 1,7 % DE C
RECUIT A 780°

Bilan du carbone	% de produits carbonés	% de la phase hydrocarbure
Méthane	3,19 %	6,23 %
Ethane	0,45 %	0,88 %
Ethylène	0,47 %	0,92 %
Propylène	25,21 %	48,26 %
Butylène	9,08 %	17,75 %
Amylène	4,20 %	8,21 %
Héxène	5,21 %	10,02 %
Octène	3,26 %	6,56 %
Carbone élémentaire ..	42,10 %	
Pertes	6,73 %	

Comment interpréter les deux faits principaux :

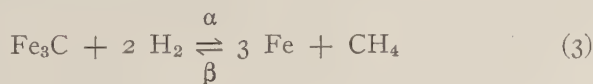
- a) formation d'hydrocarbures;
- b) libération de carbone élémentaire.

SCHENCK pose les deux équations :



qui en sont la traduction.

Mais alors se pose pour lui le problème de la stabilité du méthane vis-à-vis des autres produits de décomposition, qu'il va écrire :



réaction qui présente une grande analogie avec la suivante :

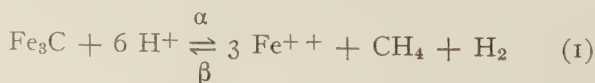


Ces deux réactions sont bien connues à haute température, de l'étude de leurs constantes SCHENCK conclut que la réaction (3) dans le sens α est toujours plus facile à même température que la réaction (4) dans le même sens.

Mais à la température d'expérience (60°), et par extrapolation on est conduit pour les constantes d'équilibre à des valeurs extrêmement faibles et on ne peut expliquer la formation de carbone par la dissociation du méthane, étant donné l'infinie lenteur des réactions précitées.

Arrêtons-nous un instant sur ce point, SCHENCK il est vrai, n'a utilisé la formation du méthane dans les équations (1) et (2) que comme un artifice lui facilitant l'exposé de sa théorie et il a ajouté qu'on pourrait aussi bien prendre un quelconque des carbures formés. Mais alors, pourquoi avoir seulement étudié la stabilité du méthane. Sans doute le propylène, par exemple, carbure éthylénique le plus abondant de beaucoup dans l'attaque, présente-t-il vis-à-vis des autres produits de décomposition une stabilité toute différente de celle du méthane.

Revenant alors aux équations initiales (1) et (2), SCHENCK les envisage *comme équilibrées*:



et la combinant à la réaction d'équilibre (3) il pose



qui conduit à :

$$M' = \frac{C_{\text{Fe}^{++}} \times C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}^+}^2} = \frac{P}{RT} \cdot \frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{H}^+}^2}$$

et

$$M_P = M'RT = P \cdot \frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{H}^+}^2}$$

L'étude expérimentale de SCHENCK le conduit à étudier le rôle de la concentration en sels ferreux sur la désagrégation.

Mais la discussion de l'équation (5), en utilisant les valeurs qu'il a trouvées et les données de TAMMAN et de NERNST ne donne pas non plus une solution satisfaisante et ne peut expliquer la complète décomposition du carbure. Toutefois il peut conclure que dans les conditions de l'expérience on n'a jamais suffisamment d'hydrogène pour passer totalement du carbone de Fe_3C aux hydrocarbures.

Pour interpréter la totale désagrégation de la cémentite il admet alors que la molécule de carbure de fer réagissant sur l'acide se trouve enrobée d'une couche de sels ferreux à forte concentration dans laquelle dit-il « l'hydrogène naissant perdrait son activité ».

On isole donc dans tous les cas du carbone.

Nous remarquerons que MITTASCH et KUSS (14) mettent fortement en doute la réaction (2) en tant que réaction équilibrée et de fait, elle paraît fort discuta-

ble. Or, les équations (1) et (2) sont à la base du raisonnement de SCHENCK. On est de même en droit de s'étonner que SCHENCK ait totalement (13) négligé le fait primordial selon nous, et qu'il avait d'ailleurs signalé dans son précédent article, à savoir le rôle joué par un oxydant même doux comme les sels ferriques.

Les explications données par SCHENCK ne nous paraissent donc pas suffisamment claires.

*
* *

Rappelons les faits fondamentaux dans l'attaque acide d'une fonte ou d'un acier.

1° Dans l'attaque des métaux ferreux ou du carbure de fer pur il se dégage *beaucoup plus de carbures éthyléniques que de carbures saturés*. Les travaux de SCHENCK (15) et particulièrement le tableau que nous présentons plus haut montrent en effet que dans le cas d'une fonte ou d'un acier ne contenant pas de manganèse 93 % *environ des carbures d'hydrogène fournis sont non saturés* (éthyléniques).

2° D'autre part comme nous l'avons vu précédemment, une fraction importante du carbone passe sous forme élémentaire; d'après les mêmes travaux et dans des conditions normales, c'est-à-dire attaques faites sur des aciers et des fontes d'une façon tout à fait identique, par de l'acide dilué frais sans adjonction de réactifs quelconques, on arrive aux résultats suivants:

	% de carbone élémentaire
Alliages ne contenant pas de manganèse :	
fonte à 2 % de C	78
acier à 1,7 % de C trempé et recuit à 1150°..	38,8
acier à 1,7 % de C recuit à 780° seulement..	42,1
Alliages contenant du manganèse	environ 60

Le carbone est donc un des produits les plus importants de la réaction. On ne peut en donner une interprétation « accidentelle ».

SCHENCK a noté comme nous l'avons vu plus haut le fait que l'accroissement de la concentration des sels ferreux favorisait sa production. Nous avons fait les mêmes constatations. Nous montrerons également que la présence d'un oxydant favorise elle aussi la libération de carbone, comme il l'avait précédemment signalé.

L'expérience que nous citons illustre la constatation de SCHENCK : sur des préparations de carbure abandonnées plus de 3 mois nous n'avons pu isoler sensiblement que du carbone.

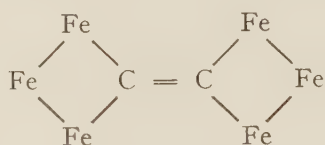
Comment interpréter les faits signalés ci-dessus :

α) Dans l'attaque du métal ferreux par l'acide, la concentration des ions Fe^{++} va en croissant et corrélativement élève le pH du milieu. Nous avons noté plus haut que dans le cas de l'acide acétique, le pH initialement de 2 environ passe en fin de réaction à 4 et 4,5.

β) Le rôle de l'oxydant est différent :

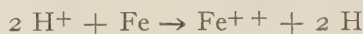
CAMPBELL (11) avait déjà remarqué que la grande quantité de carbures éthyléniques formés ne pouvait

s'expliquer que par le fait que la liaison éthylnique des carbures préexistait dans le carbure. Nous reviendrons plus loin sur ce point; imaginons pour un instant que la molécule de carbure soit double, ce qui est nécessaire pour expliquer le plus simple des carbures éthylniques: CAMPBELL proposait le schéma suivant:

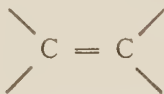


Que se passe-t-il quand on attaquera Fe_3C par un acide:

Les valences fer sont détruites, on a schématiquement:



avec libération du résidu éthylnique



puis l'hydrogène *naissant* remplace les valences fer du carbure en donnant C_2H_4 .

On remarque tout de suite qu'il n'y a pas hydrogénation sensible de la double liaison puisqu'il y a fort peu de carbures saturés.

Si l'hydrogène libéré se trouve en présence d'un milieu oxydant même très doux comme



il est brûlé au lieu de se fixer sur le résidu éthylénique et il reste un squelette de carbone.

Revenons au rôle des ions Fe^{++} .

Quand on élève petit à petit le pH ($2 \rightarrow 4,5$) en introduisant par exemple à l'avance des ions ferreux dans la solution le rendement en hydrogène « actif » susceptible de se fixer est diminué; les chances de formation de carbures d'hydrogène décroissent, le % de C élémentaire croît au cours de l'attaque.

Au début d'une attaque, le pH est bas, l'hydrogène abondant, il se forme des hydrocarbures, corrélativement la concentration de sels ferreux dans la solution augmente, le rendement en hydrocarbures diminue et il y a formation de plus en plus abondante de carbone élémentaire. Si on n'a pas pris de précautions spéciales contre l'oxydation, le sel ferrique formé suffit à favoriser encore cette dernière réaction.

Ayant ainsi défini le rôle de pH nous avons étudié divers oxydants dans le but d'éclairer davantage cette partie du problème.

Essais d'attaque en présence d'oxydants divers

Nous avons essayé d'abord des oxydants doux comme les sels :

a) CuCl_2 - $\text{CuCl}_2, 2 \text{KCl}$ - HgCl_2 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

puis divers acides oxydants :

b) H_3AsO_4 - H_2SeO_4 - HIO_4 - CrO_3 - HNO_3 d: 1,2.

et enfin la réaction :

c) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

directement sur la fonte blanche.

a) ACTION DES SELS OXYDANTS DOUX

Nous utilisons pour ces réactions un Corleiss de Pyrex. Nous y introduisons une quantité connue de carbure puis le réactif à étudier, un barbotage d'azote nous permettait l'agitation et entraînait les produits fugaces de la réaction.

La méthode d'étude était la suivante :

On introduisait dans le Corleiss un poids p. connu
de carbure de fer, donc un poids $p \times \frac{6,67}{100}$ de carbone.

Quand la réaction était arrêtée, il pouvait rester encore du carbure de fer non attaqué.

Le dosage de carbone sur le tout était de peu d'utilité puisque au total on retrouvait le carbone mis initialement. En effet il n'y a pas de séparation quantitative carbure de fer, carbone libre. Par contre on devait trouver tout le fer en solution ; les réactions devaient donc être poursuivies jusqu'à ce que tout le fer était passé en solution.

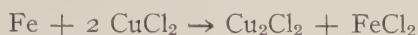
Les solutions d'attaque utilisées étaient généralement à la concentration 1/5 moléculaire.

Sels de Cu^{++} . — Quand on fait réagir à froid sur du carbone de fer finement pulvérisé une solution de $CuCl_2$, $CuSO_4$, d'ions Cu^{++} en général, on constate au bout d'un temps assez long et pouvant aller jusqu'à plusieurs jours que la cémentite prend une teinte rougeâtre, elle se cuivre, corrélativement des ions Fe^{++} passent en solution.

Le carbure de fer présente donc des valences fer suffisamment libres pour qu'ait lieu la réaction de déplacement du cuivre par le fer.

Si on prolonge l'action du sel cuivrique on voit apparaître dans la liqueur un trouble qui se révèle être du sel cuivreux.

La réaction globale peut s'écrire :



CARNOT et GOUTAL (17) avaient préconisé une méthode de dosage du carbone dans les aciers, par enrichissement du carbone en quelque sorte, en utilisant à chaud une liqueur d'attaque étant CuCl_2 , 2 KCl à 30 % environ, sans toutefois donner une justification de cette méthode.

Dans ce cas, en effet, le chlorure cuivreux formé passe en solution à la faveur du complexe



le résidu contient tout le carbone. Ce dernier est brûlé dans l'oxygène et on dose le gaz carbonique formé par les méthodes habituelles.

La légitimité de la méthode de CARNOT et GOUTOL se trouve ainsi démontrée :

L'oxydant faible CuCl_2 brûle l'H provenant de l'attaque du carbone. On remarque qu'on peut appliquer cette réaction à des alliages peu riches en carbone comme les aciers, entraînant une forte concentration en sels ferreux.

Le pH de la solution augmente progressivement pendant l'attaque. On part d'une solution CuCl_2 ,

2 KCl à 30 % ayant un pH initial de 2 à 2,5 (mesuré à l'électrode de verre), le pH final se révèle de l'ordre de 4,5 à 5.

Il ne faut pas oublier que comme on opère à une température voisine de 100° on aura en réalité un pH d'attaque beaucoup plus bas, voisin de 1 sans doute. On a tout à la fois réaction acide et oxydante. De plus pour éviter la précipitation de l'hydrate ferrique à la filtration (pH: 3,5) on ajoute quelques gouttes de HCl.

Dans ces conditions une fraction du carbure ne donnerait-elle pas des carbures d'hydrogène gazeux?

Il nous a paru utile de vérifier très soigneusement qu'il n'en était rien.

Pour ce faire nous dirigeons les gaz (azote servant au barbotage en privant d'air la réaction et susceptible d'entraîner les carbures gazeux formés) à la sortie des fioles à réaction et les faisons passer en même temps qu'un courant d'oxygène sur une grille à oxyde de cuivre, suffisamment longue et chauffée à environ 550°. Le CO₂ provenant de la combustion était recueilli dans un laveur méthodique et dosé ultérieurement.

Nous avons toujours trouvé moins de 1 % comme carbone indosé et ceci en opérant sur 30 gr. de fonte blanche à 3,5 % de C. Sans doute réduit-on encore de beaucoup cette valeur si on supprime l'adjonction des quelques gouttes de HCl.

HgCl₂. — La réaction d'une solution de chlorure mercurique sur la cémentite pure est au contraire

presque instantanée. Au bout de 2 heures il y a déjà une très forte quantité d'ions Fe^{++} dans la solution. Mais l'action de HgCl_2 se ralentit bientôt et s'arrête; en effet nous avons affaire à la même réaction secondaire que précédemment à la différence que Hg_2Cl_2 est rebelle à toute redissolution.

Nous avons en effet essayé: KCl , KI à haute concentration et à l'ébullition sans succès aucun. Les composés insolubles formés qui sont gris, sont sans doute dus à la dispersion de Hg dans Hg_2Cl_2 .

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. — L'attaque est beaucoup trop lente, dans le cas d'une solution de sulfate ferrique, à froid. Malgré un pH initial de 1,7 (électrode de verre), au bout de plusieurs jours seulement on voit passer des ions Fe^{++} dans la solution, en même temps apparaissent des flocons de carbone. Mais il n'est pas possible de rendre une telle réaction quantitative.

Des trois cas de sels oxydants envisagés un seul nous a amené à un résultat absolument franc —, le sel cuivrique —. Au contraire le sel mercurique conduit à des composés insolubles dont on ne peut rien tirer de quantitatif, et le sel ferrique ne réagit que beaucoup trop lentement.

b) RÉACTION DE QUELQUES ACIDES OXYDANTS

Nous avons poursuivi nos expériences sur des acides oxydants dilués en les mettant en présence de cémentite pure.

AsO_4H_3 comme il fallait s'y attendre conduit à une passivation du carbure de fer, il agit exactement de la même façon que PO_4H_3 vis-à-vis du fer.

IO_4H donne lieu à une réaction fort complexe en effet, il y a libération d'iode produit par la réaction de IH formé après action réductrice des atomes de fer du carbure. Or, la réaction peut très bien se poursuivre grâce à l'iode seul comme nous le verrons un peu plus loin.

Très semblable à la première des réactions envisagées est l'action de SeO_4H_2 ; après un début d'attaque bien net on voit le carbure se recouvrir d'une couche noirâtre vraisemblablement de sélénium due à la réduction de SeO_4H_2 par le fer. Si on effectue cette réaction à l'ébullition le sélénium assez peu adhérent se trouve dispensé dans le liquide et on distingue une attaque sensible. On bout de 6 heures d'ébullition au réfrigérant ascendant on n'a attaqué que 22 % du carbure.

CrO_3 en solution $M/10$, a à froid un pH de 1,2 (à l'électrode de verre) on constate une attaque fort lente de la cémentite et des ions Fe^{+++} . En somme nous nous trouvons en face d'une véritable passivation. A chaud au contraire on ne doit qu'à la faible acidité d'avoir de légères pertes en carbone puisque c'est une méthode de combustion.

En résumé ces quatre acides conduisent soit à une passivation AsO_4H_3 , SeO_4H_2 , soit à une attaque complexe ou trop énergique IO_4H , CrO_3 — suivant la température de réaction.

La réaction la plus importante en même temps que la plus curieuse que nous offrent les acides oxydants est certainement celle de l'acide nitrique dilué HNO_3 d = 1,2.

HNO_3 . — Cette réaction nous intéressait pour différentes raisons. Tout d'abord, en effet, elle pouvait facilement se comparer à la si curieuse réaction de l'acide nitrique sur le fer. Ensuite, elle permettrait peut-être de suggérer quelques explications de la méthode rapide de dosage du carbone due à Eggertz.

Nous avons utilisé un acide nitrique relativement concentré, à dessein, pour nous rapprocher précisément des conditions industrielles d'attaque des aciers. HNO_3 d = 1,2 soit 6,1 N.

Quand on attaque de la cémentite pure par un tel acide à l'air libre, il y a une *réaction lente*. On remarque qu'il se produit un dégagement gazeux faible mais continu. En même temps la liqueur d'attaque brunit. Il faut un temps relativement long pour que le carbure mis en présence d'un gros excès d'acide passe totalement en solution. Il n'y a pas de *résidu de carbone*. Plusieurs jours sont nécessaires pour que 500 mgr. de Fe_3C se dissolvent dans 50 cc. de HNO_3 d : 1,2 alors que cette quantité d'acide correspond à 10 fois la quantité de cémentite utilisée en admettant que le fer passe à l'état de Fe^{++} , ce qui n'est pas exact.

En effet notre travail nous avait conduit à étudier le potentiel du fer dans l'acide nitrique de différentes concentrations car nous avons remarqué *que le fer se*

dissolvait soit à l'état ferreux, soit à l'état ferrique suivant la concentration de l'acide utilisé. Nous avons trouvé qu'il existait un seuil de concentration voisin de $d: 1,35$ où le fer passait totalement à l'état ferrique. Ces résultats ont été très semblables à ceux que KARSCHULIN (20) a publiés à la même époque.

On observe alors pour la cémentite comme pour le fer pur qu'à la concentration $d = 1,2$ il y a une proportion massive de sels ferreux dans la solution.

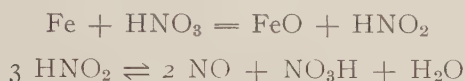
Le mécanisme de l'attaque du fer par l'acide nitrique est encore mal connu malgré les nombreuses études qui ont été effectuées dans ce domaine. On a reconnu la présence de NO , N_2O , NH_3 .

Pour le carbure nous avons remarqué les faits suivants qui nous semblent essentiels.

Si on attaque le carbone de fer par l'acide nitrique dans un flacon à réaction fermé, *l'acide ayant été ou non purifié par un passage d'azote, la réaction s'arrête.* On voit le dégagement gazeux cesser. Les teintes d'Eggertz développées ne foncent plus. Si on essaie d'ouvrir le flacon où a eu lieu la réaction on remarque une certaine difficulté à en ôter le bouchon, il s'est fait un vide partiel. Par contre dès que le flacon est ouvert la réaction reprend. Nous nous sommes demandé tout de suite, si HNO_2 jouait un rôle important dans cette attaque. Si on prive HNO_3 de HNO_2 par l'urée par exemple, ou mieux par un long barbotage d'azote pour ne pas risquer d'ajouter un corps qui peut avoir une influence propre, la réaction est exactement semblable à celle que nous avons décrite ci-dessus.

Il est hors de doute que l'oxygène permet, comme nous l'avons signalé plus haut, la réaction totale. Que peut donc facilement oxyder l'oxygène de l'air : vraisemblablement NO.

Ce gaz serait dû aux réactions :



Nous avons vérifié que ce composé se produisait bien. Nous opérions l'attaque dans un flacon de Durand, à froid. Le gaz servant d'entraîneur était CO₂ utilisé au sortir d'une bombe après passage dans H₂SO₄ concentré. Du flacon à réaction le gaz barbotait dans un laveur à KMnO₄ acide et titré, puis passait dans une cuve à lessive de potasse concentrée à 40 % où CO₂ était absorbé puis était recueilli aux fins d'analyse dans deux petits flacons formant cuve à gaz.

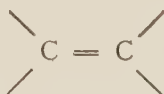
NO est reconnu par sa réduction de KMnO₄, il s'en fait des quantités appréciables ; restait un gaz que nous avons supposé être N₂O mais que nous n'avons pas identifié de façon certaine. Si après réaction on recherche dans l'acide d'attaque l'ammoniac formé, le micro Kjeldhal permet de déterminer pour une attaque normale (0,5 gr. de carbone, 50 cc. de HNO₃ d = 1,2) 107 mgr. de NH₃. Donc on retrouve exactement toute la gamme des oxydes de l'azote et des produits de réduction que nous donnerait le fer pur. Le carbure se présente comme aussi réducteur quoique agissant plus lentement.

Sans doute trouverions-nous une explication plausible de la réaction en interprétant les faits de la façon suivante :

Le « dépassivant » du fer serait HNO_2 . C'est lui qui permettrait que la réaction se poursuive. En atmosphère inerte il y aurait réduction de HNO_3 directement en NO qui à la faveur de l'oxygène présent (poudre difficile à désaérer) donnerait NO_2 , donc N_2O_3 . Et la réaction se poursuivrait. Quand tout l'oxygène présent est consommé la réaction s'arrête.

Au contraire à l'air libre la réaction peut librement se poursuivre.

Nous avons déjà signalé plus haut que tout le carbone passe en solution (teintes d'EGGERTZ). Jamais nous n'avons observé de carbone libre. On admet que ces teintes sont produites par des composés organiques nitrés. Ce serait NO_2H qui se fixerait sur le résidu éthylénique



laissé libre par la désagrégation du carbure, réaction primaire.

Nous avons vérifié le fait que ces teintes ne sont pas *stables* même faites sur le carbure pur. Sans doute y a-t-il des réactions secondaires de destruction des composés formés peut-être par oxydation à l'acide nitrique. Nous n'avons pu nous en assurer. Toujours est-il que possédant un point de départ facile (carbure de fer pur) nous avons eu l'espoir qu'en faisant des

attaques sur de grandes quantités de cémentite nous pourrions isoler ces dérivés nitrés. Or, l'essai d'extraction aux solvants: éther, benzène, chloroforme, trichloréthylène ne nous a rien donné, soit que nous nous adressions à la phase acide, soit à la phase alcalinisée.

En résumé *l'action de l'acide nitrique sur le carbure de fer revêt la même complexité que sur le fer*. Les teintes d'Eggertz semblent bien être des dérivés nitrés. Lors de la désagrégation acide, il y aurait comme toujours libération du squelette éthylénique sur lequel l'acide nitrique réagirait par sa fonction nitrante.

c) RÉACTION DE L'IODE SUR LES MÉTAUX FERREUX ET SUR LA CÉMENTITE EN PRÉSENCE D'EAU

On sait que mis en présence de certains métaux, l'iode pur donne lieu en présence d'eau à une réaction extrêmement violente: en effet l'équilibre

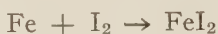


est rompu puisque IH s'unit à un métal et on arrive à attaquer très rapidement des quantités considérables de fer, par exemple.

Cette réaction, envisagée du point de vue méthode des résidus par CUNNINGHAM et PRICE (18), puis ROONEY et STAPLETON (19) a conduit ces auteurs à en faire la base d'une méthode de dosage de l'oxygène dans les aciers, en effet FeO et les oxydes de fer en général ne seraient pas attaqués.

Par analogie avec la réaction à Cl_2Cu , 2 KCl , elle aussi méthode de résidus, nous avons appliqué la méthode à l'iode à la préparation de carbure de fer en l'appliquant directement à cette même fonte blanche qui a été la matière première de toutes nos préparations.

Quand nous attaquons le fer par l'iode tout se passe comme si il y avait union directe des deux éléments



Il faut ajouter que l'acide hypoiodeux formé, instable, se transforme rapidement du fait de l'accroissement de concentration suivant l'équation :



Il y a trop peu de IH pour décomposer complètement IO_3H suivant :



Il y a donc également formation du *sel ferreux* :

$\text{Fe}(\text{IO}_3)_2$ que l'on peut fort bien recueillir.

Mais FeI_2 se comporte en solution comme KI . Il conduit à des polyiodures du type KI_3 par exemple FeI_6 . Finalement on obtient une solution à haute concentration en iode dont le pH (mesuré à l'électrode de verre) est de l'ordre de 2. Solution qui se révèle comparable au point de vue acidité et pouvoir oxydant à la solution de CuCl_2 , 2 KCl par exemple.

La fonte blanche finement pulvérisée était intimement mélangée à de l'iode lui-même pulvérisé (5 gr. de fonte pour 50 gr. d'iode), le tout était placé dans

un erlenmeyer maintenu dans la glace fondante [(en effet la réaction est tellement exothermique que l'iode est violemment vaporisé, tandis que la hausse de température favorise la transformation de IOH et la présence de composés insolubles (iodates)]. Une goutte d'eau suffisait à provoquer la réaction et on agitait violemment jusqu'à fin apparente de l'attaque. Le résidu était filtré sur creuset de Schott G₃.

On constate que le produit noir ainsi obtenu après lavages répétés contient de l'iode que l'on peut extraire au Soxhlet par CCl₄. Après séchage du résidu on aperçoit des grains, gris clair, friables, noyés dans du carbone élémentaire. Une lévigation effectuée dans des conditions analogues à celles que nous avons décrites au début de ce travail nous permet de scinder le produit;

d'un côté le *carbone de désagrégation*,

de l'autre le *carbure de fer* Fe₃C comme le confirme l'analyse.

Si on fait réagir le carbure pur Fe₃C sur un gros excès d'iode on constate sa désagrégation progressive. Ceci nous confirme l'identité de réaction des atomes de fer de la cémentite avec ceux du fer pur à une activité moindre toutefois. *Il n'y a pas de réaction chimique spécifique du carbure de fer.*

A la suite de recherches que nous avons effectuées sur la méthode de dosage de l'oxygène dans les aciers par cette réaction de l'iode, nous avons remarqué que le potentiel du fer électrolytique dans une solution de KI saturée d'iode est à peine différent du potentiel du

fer actif. *Il n'y a qu'une faible passivation*: 0^v,58 au lieu de 0^v,70.

Ceci malgré la présence d'ions IO_3^- que devraient recouvrir le fer de composés ferreux insolubles $\text{Fe}(\text{IO}_3)_2$: comme nous l'avons signalé plus haut. Cette couche d'iodate n'est pas adhérente au métal, et on retrouve le composé au fond du récipient à réaction. Le milieu est très légèrement acide mais le pH n'est pas stable puisqu'il y a concentration en IH et IO_3H , on constate que suivant le temps écoulé depuis la préparation le pH passe de 6 à 4 et moins (électrode de verre).

De toutes façons dans la réaction de l'iode en présence d'eau il y a à la fois réaction acide et réaction d'oxydation, en conséquence on peut prévoir une désagrégation conforme au type de réaction d'acides oxydants sur le carbure, mais l'oxydant étant très faible, tout le carbone du carbure n'est libéré qu'au prix d'un contact extrêmement long du carbure et du réactif.

Cette méthode appliquée au dosage des oxydes dans les métaux ferreux ne serait donc correcte que si on *dosait l'oxygène dans le résidu et non le fer*.

Nous avons montré par une série d'exemples que le carbure de fer sous l'action de divers oxydants, à des acidités diverses, ne donne pas lieu à une formation d'hydrocarbures, mais au contraire se désagrège en carbone élémentaire et sels de fer généralement ferreux. Nous avons essayé de donner une théorie simple de ce phénomène.

Ajoutons que le carbure de fer se révèle être un composé métastable. Différents auteurs l'ayant examiné du point de vue thermique sont d'accord sur ce point, le seul litige étant le domaine d'instabilité.

De très récents travaux, en formelle contradiction avec les données généralement admises, ont donné la cémentite comme plus stable à haute qu'à basse température. KOTARÔ HONDA (16) en particulier signale que la cémentite est plus stable au-dessus de 940° qu'en dessous de cette température, et qu'à la température ordinaire on peut observer sa décomposition.

Nous avons constaté par voie chimique qu'il faut en effet bien peu de choses pour dissocier le carbure de fer Fe_3C en ses éléments Fe et C.

CHAPITRE III

CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE DU CARBURE DE FER Fe_3C

QUELQUES DONNÉES PHYSIQUES SUR LA CÉMENTITE

D'après les travaux de SCHENCK (15) que nous avons déjà cités, nous avons vu que la majeure partie des hydrocarbures formés lors de l'attaque acide des fontes et aciers métallographiquement définis étaient des carbures d'hydrogène *non saturés*, plus exactement éthyléniques, jamais en effet on n'a mis en évidence de carbures acétyléniques.

CAMPBELL (11) déjà, avait remarqué cette prédominance et en avait conclu la préexistence d'une liaison éthylénique $\text{C} = \text{C}$ dans la molécule de carbure de fer.

A vrai dire, le carbone recueilli est particulièrement actif : en effet nous avons fait sur du carbone extrait d'une désagrégation de fonte blanche au chlorure de cuivre et de potassium (réactif de CARNOT et GOUTAL) (17) les observations suivantes :

Au début de nos recherches nous supposons que ce carbone contenait encore des carbures d'hydrogène

plus lourds. Nous voulions le vérifier par un dosage C et H au four Marek.

Tout de suite par l'incohérence des résultats (somme H + C très différente de 100), nous avons conclu que ce carbone contenait énormément d'eau. En effet s'il y a de l'eau adsorbée on a en réalité un poids moins grand de matière pure initiale, donc erreur par défaut sur C % et au contraire comme on dose H₂ en pesant H₂O, on rapporte H₂O à H ce qui fait encore une fois une valeur par défaut.

Il fallait donc dessécher le carbone avant de le brûler.

Pour cela nous avons essayé sans succès de longs séjours dans un dessiccateur à P₂O₅. Nous avons alors utilisé la dessiccation par un courant d'azote sec et privé d'oxygène.

Pour ce faire l'azote d'une bombe ordinaire passait d'abord dans un laveur à H₂SO₄ concentré, puis dans un tube d'environ un mètre de long, chauffé à 500° et contenant du cuivre en tournure qui désoxygénait en grande partie. Pour plus de sûreté les gaz passaient encore dans un laveur à pyrogallate de soude. l'absence de traces d'oxygène était vérifiée dans des laveurs témoins à Mn(OH)₂. On desséchait alors l'azote d'abord dans deux colonnes à potasse, puis dans des tubes à ponce sulfurique et ensuite phosphorique. On avait disposé à la suite un petit four électrique permettant de chauffer commodément de 150 à 600° environ. L'eau provenant de la dessiccation pouvait être dosée gravimétriquement à l'aide de tubes

de Liebig à acide sulfurique ou de tubes à CaCl_2 placés à la sortie du four.

On utilisait directement dans le four desséchant la nacelle du four à combustion. Après chaque chauffage on laissait refroidir le résidu carboné dans le courant d'azote sec et privé d'oxygène. Comme nous utilisions une balance automatique au $1/5$ de mg, précision qui suffisait à nos essais, nous pouvions effectuer nos pesées sans que pratiquement notre carbone reprenne d'eau, en environ une minute. Si le produit était sec le dosage devait être très exact, l'analyse « bouclait » sinon il fallait poursuivre la dessiccation.

Nous sommes ainsi arrivés au résultat suivant :

Ce n'est qu'au-dessus de 500° et au bout d'une heure à cette température que nous avons réussi à éliminer la totalité de l'eau. A 350° on n'a pas pu chasser toute l'eau malgré un très long temps de chauffe, 12 heures. La teneur moyenne a été 20 % d'eau.

Ce carbone est donc particulièrement adsorbant et actif.

Dans le cas des attaques à l'iode de carbure de fer pur ou de fonte blanche, le carbone libéré par la désagrégation que nous avons signalé plus haut devait, puisqu'il s'était révélé si actif, être gorgé d'iode.

Et en effet malgré de nombreux lavages à l'eau et à KI en solution, on a pu, grâce à une extraction prolongée à CCl_4 au Soxhlet, extraire 12 % à 15 % d'iode environ.

Ce qui confirme son activité.

Il y a peut être corrélation entre ce pouvoir adsorbant considérable et la nature de ces atomes de car-

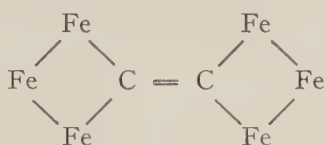
bone que nous supposons éthyléniques. Nous ne saurions l'affirmer. Nous citons les faits de laboratoire.

Revenons à la nature des hydrocarbures éthyléniques dégagés, nous prendrons les données suivantes dans le travail de SCHENCK (15) déjà cité. C'est un acier trempé à 1,7 % de C recuit à 780° présentant une structure définie et uniforme (martensite et cémentite), attaqué par l'acide chlorhydrique dilué.

Nature des produits carbonés	% de produits carbonés	Rapporté en % d'hydrocarbures	
—	—	—	
Méthane	3,19	6,23	} 7 %
Ethane	0,45	0,88	
Éthylène	0,47	0,92	
Propylène	25,21	48,26	} 93 %
Butylène	9,08	17,75	
Amylène	4,20	8,21	
Héxène	5,21	10,02	
Octène	3,36	6,56	
Carbone libéré	42,10		
Pertes	6,73		

Si nous admettons avec CAMPBELL (11) que la double liaison préexiste comme tout le laisse croire, et que nous supposons la molécule la plus simple de cément-

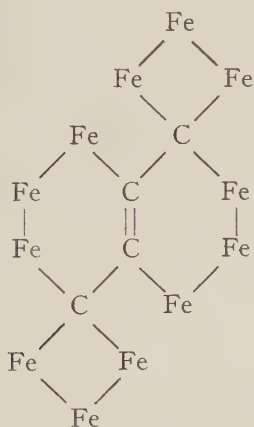
tite ainsi formée nous pouvons imaginer le schéma suivant



Cette formule devrait nous conduire à l'éthylène, nous remarquons que ce corps figure avec la plus faible fraction de carbures éthyléniques dégagés. L'hypothèse semble donc peu probable.

Suivons au contraire WESTGREN et PRAGMEN (12) qui à la suite de leurs recherches aux Rayons X voient plutôt le groupe de base de la cémentite comme se composant de 4 molécules Fe_3C .

Nous pouvons alors établir le schéma suivant.



On conçoit qu'une cémentite présentant une molécule du type ci-dessus donne par décomposition acide le butylène 2 (2 butène) ou méthyl propylène.

Nous remarquerons de suite que l'hypothèse de l'existence de carbones à liaisons éthyléniques nous entraîne à postuler la formation de *carbure à nombre pair d'atomes de carbone*. Or, l'analyse que nous avons indiquée (travaux de SCHENCK) nous montre au contraire que l'hydrocarbure le plus abondant est précisément le propylène, c'est-à-dire :



carbure à nombre impair de carbones.

Comment expliquer la formation de tels carbures ?

Nous pouvons rappeler qu'on ne connaît pas en chimie organique de condensation spontanée de carbures éthyléniques à *faible* poids moléculaire (éthylène) en dehors de l'influence, soit de la pression, soit de catalyseurs. Donc une longue chaîne de carbones doit préexister dans la molécule de cimentite ; nous ne voyons pas comment les conditions requises ci-dessus seraient remplies dans l'attaque acide de la cimentite.

Par contre on sait aussi que sous l'influence d'acides, la scission de molécules d'hydrocarbures non saturés, de poids moléculaire élevé est possible.

Supposons par exemple que nous avons affaire à l'héxène suivant :



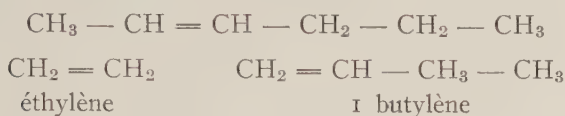
ou 3 héxène.

Par scission il pourra nous donner 2 molécules de

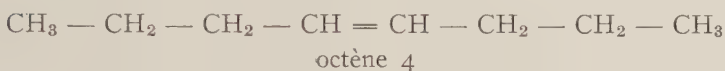


ou propylène.

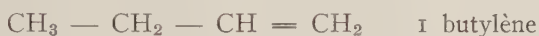
L'héxène non symétrique ou 2 héxène : (le 1 héxène ne pouvant vraisemblablement pas se scinder) donnerait au contraire :



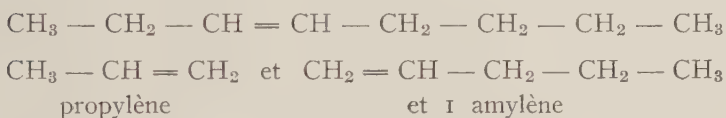
Si au contraire nous admettons l'octène comme carbure initial (l'octène symétrique), nous aurons :



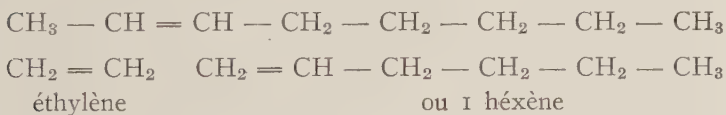
qui nous donne 2 molécules de



le 3 octène va nous donner au contraire :



le 2 octène donnera :



SCHENCK n'a pas donné avec certitude la nature exacte du carbure dans le cas où il y a isomérisie. Il semble cependant que c'est le 1 amylène qui a été trouvé dans ses recherches. Il faudrait un travail de chimie organique très fin pour arriver à conclure

et cela sortait nettement du cadre de notre travail et de nos possibilités.

Nous concluons que la molécule de carbure est probablement fort complexe, et que vraisemblablement c'est au processus de dégradation des carbures éthyléniques que nous devons les homologues inférieurs de cette série.

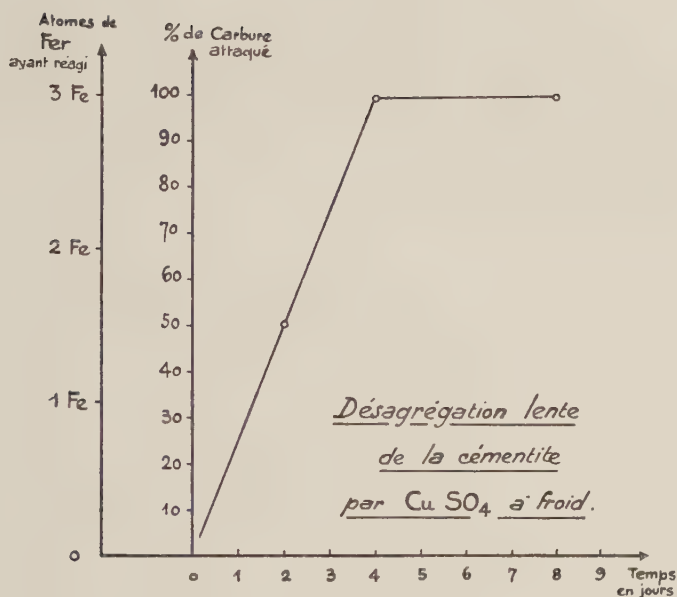
*
*
*

Nous nous sommes posé la question de savoir si les atomes de fer dans la molécule de cémentite jouaient *tous* le même rôle, c'est-à-dire si leur réactivité vis-à-vis d'un même corps était la même.

Pour éclairer ce point nous nous sommes adressé à la réaction lente, facile à reproduire que nous avons déjà décrite: déplacement du cuivre par le carbure de fer à partir d'une solution de sulfate de cuivre.

On faisait réagir des quantités connues de carbure de fer finement pulvérisé sur une solution de sulfate de cuivre à 15 % pendant des temps connus. On filtrait sur creuset de Schott G4, lavait, dissolvait et dosait le cuivre déplacé. On traçait ensuite la courbe: % de carbure de fer ayant réagi (nombre d'atomes de fer) en fonction du temps. On agitait à la machine à secouer pendant des jours et on ajoutait des billes de verre destinées à renouveler les surfaces de contact.

Temps	% ayant réagi
—	—
2 jours	50,6
4 jours	99,9
8 jours	100



La courbe ne présente aucun point singulier. Rien ne révèle une différence quelconque de réactivité entre les trois atomes de fer de la cémentite.

Les essais que nous avons effectués dans le but d'éclairer la structure du carbure de fer nous ont conduit aux résultats suivants :

1° Tous les atomes de fer jouent un rôle semblable, nous n'avons pu découvrir une différence de réactivité entre l'un quelconque d'entre eux.

2° Le carbone libéré par désagrégation possède une grande réactivité révélée par son pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis de l'iode et de l'eau.

3° Il est vraisemblable que la molécule de carbure de fer est composée de plusieurs fois le groupement

initial (Fe_3C), soit $(\text{Fe}_3\text{C})_n$. Le facteur déterminé au point de vue structure cristalline par WESTGREN a été trouvé égal à 4 mais il ne semble pas que ce facteur soit suffisamment élevé pour expliquer la formation de carbures éthyléniques de haut poids moléculaire (octène).

*
*
*

La cémentite que nous avons préparée étant très pure nous avons pu effectuer sur elle quelques déterminations physiques.

POINT DE CURIE

Le point de Curie est la température à laquelle un corps ferromagnétique devient paramagnétique. Pour les alliages de fer, acier, etc., ce point que l'on a appelé A_0 signale une discontinuité dans les propriétés physiques qui se retrouve dans la dilatation, les mesures calorimétriques, la résistivité.

La littérature nous en donne les valeurs suivantes.

WOLOGDINE (21) vraisemblablement sur des aciers donne la valeur 180° . HONDA et TAKAGI (22) sur des aciers de 2,8 à 4,15 % de carbone, ISHIWARA (23) sur des aciers à 4,8 % de carbone, HONDA et MURAKANI (24), E. LEHRER (25), les Etablissements SCHNEIDER et CIE du Creusot (31), MITTASCH et KUSS (14) sur des cémentites indiquent 215° .

TAMMAN et EWIG (26) et SMITH (27) signalent au contraire qu'ils ont trouvé 210° .

M. le Professeur CHEVALLIER a bien voulu, à l'Institut de Physique effectuer pour nous cette détermi-

nation, sur les deux échantillons de carbure que nous avons préparés: par voie électrolytique, par voie acide. Dans les deux cas on trouve 210° .

Cette température correspond à la valeur trouvée par CHEVENARD (28) pour l'anomalie de dilatation, 210° et par WEVER (29) pour la discontinuité dans les mesures calorimétriques, également 210° .

POTENTIEL ELECTROLYTIQUE DU CARBONE DE FER

L'étude que nous avons faite de diverses réactions du carbure de fer et de ses propriétés les plus curieuses nous a écarté de l'idée qui a été la base de ce travail, l'étude du potentiel du carbure de fer dans différents milieux.

Dans une thèse soutenue à Nancy en 1933, J. AUBERT avait étudié au Laboratoire de Chimie Industrielle, le potentiel des divers constituants de l'acier, ceci dans le but de prévoir la corrosion.

AUBERT travaillait sur un carbure de fer impur, trop riche en carbone, de plus comme il avait préparé relativement peu de cémentite, il n'avait pu prendre le potentiel que par la méthode du panier de platine ou sur le mercure.

De cette manière il était arrivé à un potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturé de l'ordre de $+ 0^{\text{v}},20$ dans le sulfate de soude à 1 %. Ce potentiel pris sur le mercure n'était que de $0^{+ \text{v}},11$.

Le peu d'accord manifesté par ces valeurs, la critique que l'on peut faire de la méthode exigeaient que cette étude soit reprise.

On ne trouve dans la littérature qu'un seul renseignement concernant le potentiel du carbure de fer. TAMMAN et EWIG (26) signalent dans un de leurs articles, en note au bas d'une page, sans aucun autre renseignement, que le potentiel du carbure de fer est d'environ 0,032 volt plus noble que celui du fer. Ils ne donnent aucune des caractéristiques, ni du carbure, ni de la liqueur, ni de la méthode qui leur a fourni cette valeur.

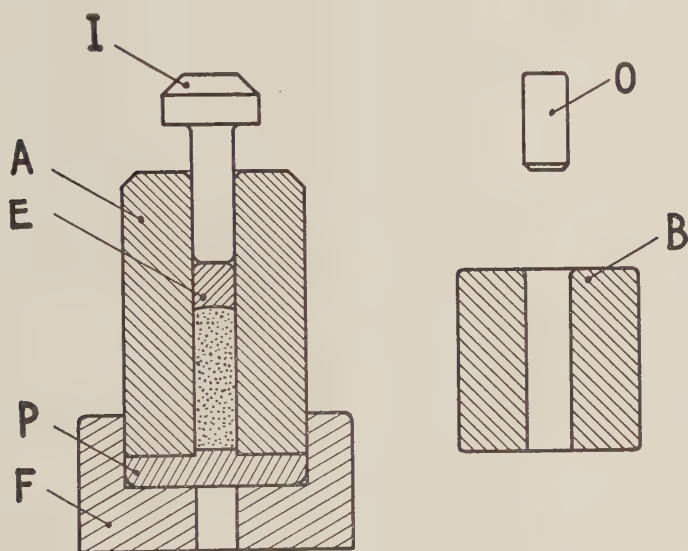
*
* *

Pour éliminer toute ambiguïté sur la méthode nous avons décidé de mesurer le potentiel de nos carbures sur de véritables électrodes massives. Nous avons constaté que le carbure de fer finement pulvérisé (tamis 100) devait à sa structure en fines lamelles de s'agglomérer relativement facilement à la presse hydraulique. Après quelques mises au point et beaucoup d'essais infructueux, nous avons réussi en utilisant un moule spécial à obtenir de cette façon à la presse hydraulique (100 kg.) de petits bâtonnets cylindriques d'environ 2 cm. de long et 1 cm. de diamètre.

Nous donnons ci-joint un schéma de notre moule qui était en somme une presse à pastilles un peu différente de celles utilisées couramment. Cette presse a été réalisée à l'atelier de l'E.S.I.C.N.

Elle comprend un corps A en acier ordinaire dur, dans lequel est ménagé un trou cylindrique du diamètre désiré pour le bâtonnet. Ce corps cylindrique A repose sur un fond F également percé — une pastille P vient obstruer le logement du carbure —. Le piston

I en acier trempé très dur glisse à frottement doux dans le logement cylindrique du corps A, ainsi que la pastille E qui repose directement sur la poudre à comprimer. Un corps cylindrique B dans lequel est ménagé une ouverture cylindrique de plus grand dia-



Presse à électrodes de cémentite

mètre que dans le corps A ainsi qu'une pastille O plus longue servent au démoulage du carbure.

Nous avons dit que nous devions à la structure lamellaire du carbure de pouvoir l'agglomérer. Il faut cependant remarquer que puisqu'on ne pouvait rien adjoindre pour faciliter l'agglomérat, le carbure était pressé à sec et la grosse difficulté était l'extraction

du bâtonnet comprimé. En effet l'adhérence en était telle aux parois du cylindre qu'il ne se dégageait que par brèves saccades, ce qui avait pour effet de débiter le cylindre à la sortie en minces lamelles.

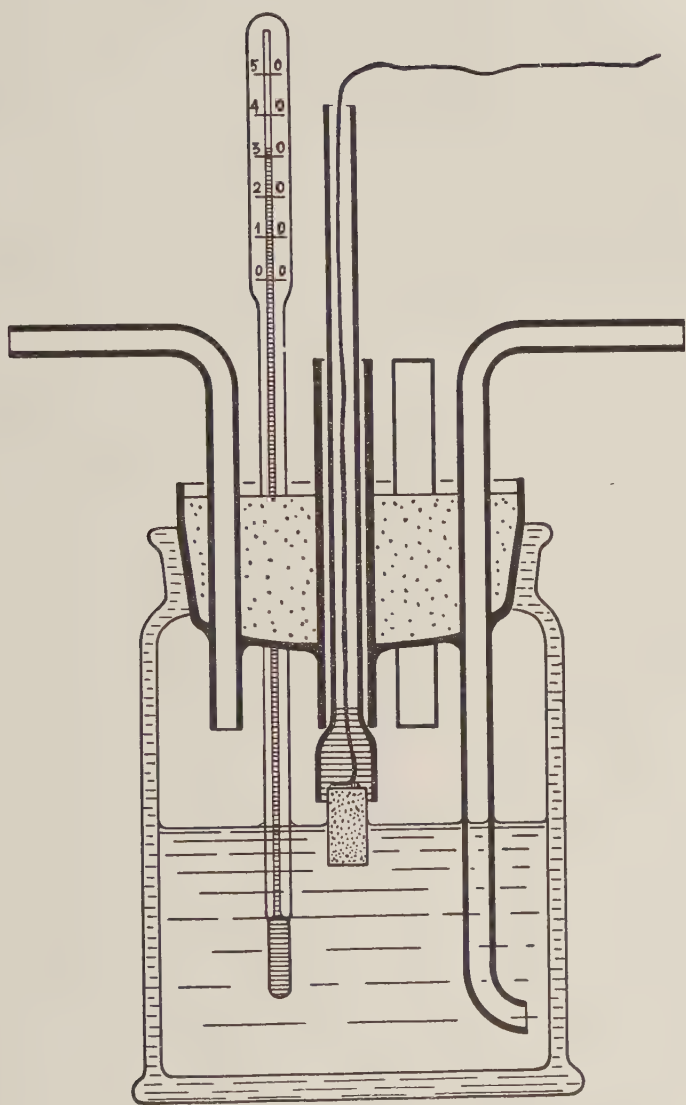
En étudiant la forme de la petite pastille E reposant sur le cylindre et en lui donnant un léger dégagement ainsi qu'en donnant au cylindre une très légère conicité nous avons réussi à obtenir une pression et un dégagement faciles.

Nous avons dû résoudre ensuite le problème du contact, notre première idée avait été de fixer le carbure dans un tube et de remplir le tube de mercure, ce procédé ne se révélait pas comme très sûr. Nous avons résolu le problème de la façon suivante. Le bâtonnet de carbure qui se présentait sous la forme tronconique était électrolysé sur sa base la plus large dans un bain de sulfate de cuivre. On soudait tout simplement alors un fil de cuivre souple, ce qui donnait de très bons résultats.

Nous avons fait faire de petites pipes support d'électrode constituées par un tube de diamètre légèrement supérieur au grand diamètre du bâtonnet de cémentite, raccordé à un tube plus étroit. On lutait à la picéine le bâtonnet dans le grand tube et le tout faisait un ensemble rigide, très pratique.

Comme nous désirions mesurer les potentiels à l'abri de l'air dans un courant d'azote rigoureusement désoxygéné, nous avons fait construire un flacon qui nous permettait facilement de telles mesures.

Un large flacon de 250 cc. de capacité environ était fermé par un bouchon rodé comportant 4 tubes. Deux



Flacon à prise de potentiel à l'abri de l'air

tubes d'un diamètre bien inférieur aux autres servaient au barbotage de l'azote, l'un arrivant jusqu'au fond du flacon, l'autre servant au départ de l'azote; ces deux tubes étaient diamétralement opposés sur le couvercle; deux autres tubes de diamètre plus gros servaient l'un de passage au siphon reliant le flacon à un élément au calomel saturé, l'autre permettait le passage de la pipe supposée d'électrode.

Nous donnons ci-dessus un croquis de ce flacon.

L'électrode de référence était comme nous l'avons dit l'électrode au calomel, KCl saturé. On prenait les potentiels par rapport à un potentiomètre Meci, donnant facilement le millivolt.

POTENTIELS DU CARBURE DE FER

Nous l'avons premièrement déterminé dans une solution neutre de sulfate de sodium à 1 %.

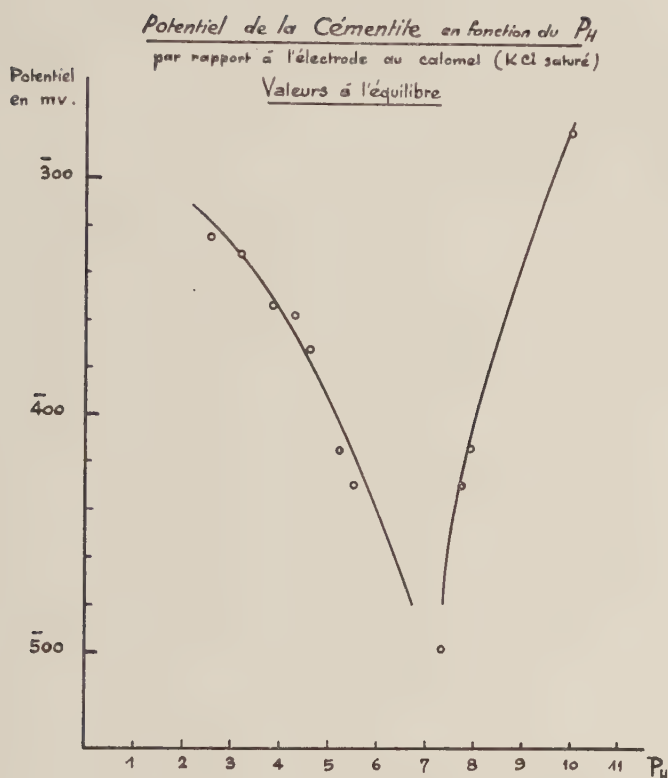
$$pH = 6,1 \qquad e = \overline{0,506} \text{ volt}$$

Ensuite dans une solution de chlorure de sodium à 1 %.

$$pH = 4,93 \qquad e = \overline{0,507} \text{ volt}$$

Nous avons déterminé la courbe $e = f(pH)$ dans des solutions de tampon acide acétique, acétate de soude.

On obtient une courbe curieuse:



On voit qu'en pH voisin de 7 on a la valeur la plus active du potentiel du carbure.

Les ions Cl^- comme il était à prévoir activent le carbure de fer.

Le potentiel qui existe entre le fer et le carbure de fer en milieu neutre est donc de l'ordre de 0^v200.

Nous verrons par la suite que dans le but de comparer le carbure de fer à des carbures de chrome et de fer que nous avons préparés nous en avons fait faire un diagramme de Rayons X.

M. FOURNIER du Laboratoire d'Essais de l'Aéronautique a bien voulu prendre pour nous le diagramme extrêmement net que nous présentons à la fin de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

Carbure de fer

1. MOISSAN. — *C. R.*, tome **124**, p. 716 (1897).
2. WEVER. — *Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung*, tome **4**, p. 72 (1922).
3. RUER. — *Z. Anorg. Ch.*, tome **117**, p. 251 (1921).
4. LISSNER. — *Z. Anorg. Ch.*, tome **43**, p. 1076 (1930).
5. PINGAULT. — *Ann. Chim.*, Thèse (1930).
6. PINGAULT. — *C. R.*, tome **191**, p. 1008 (1930).
7. MYLIUS, FOERSTER et SCHOENE. — *Z. Anorg. Ch.*, tome **13**, p. 38 (1897).
8. MAURER et HARTMANN. — *Z. Anorg. Ch.*, tome **161**, p. 287 (1927).
10. ARNOLD et READ. — *J. Chem. Soc.*, tome **65**, p. 788 (1894).
11. CAMPBELL. — *Am. Chem. J.*, tome **18**, p. 836 (1895).
12. WESTGREN et PHRAGMEN. — *Z. Phys. Chem.*, tome **102**, p. 1 (1922).
13. RUFF et GERSTEN. — *Ber.*, tome **45**, p. 65 (1912).
14. MITTASCH et KUSS. — *Z. Elektrochemie*, tome **34**, p. 165 (1928).
15. SCHENCK, GIESEN et WALTER. — *Z. Anorg. Ch.*, tome **127**, p. 101 (1923).
16. KOTARÔ HONDA. — *Sc. Rep. Tohoku*, tome **25**, p. 2026 (1936).
17. CARNOT et GOUTAL. — *C. R.*, tome **124**, pp. 75, 125, 148, 213 (1897).
18. CUNNINGHAM et PRICE. — *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, tome **5:1**, p. 27 (1933).
19. ROONEY et STAPLETON. — *Iron and Steel Inst.* (1935)
20. KARSHULIN. — *Z. Elektrochemie*, tome **41**, pp. 224-264 (1935).
21. WOLOGDINE. — *C. R.*, tome **148**, p. 776 (1903).
22. HONDA et TAKAGI. — *Sc. Rep. Tohoku*, tome **I 4**, p. 161 (1915).
23. ISHIWARA. — *Sc. Rep. Tohoku*, tome **I 9**, p. 405 (1920).
24. HONDA et MURAKANI. — *Sc. Rep. Tohoku*, tome **I 6**, p. 25 (1917).
25. LEHRER. — *Z. tech. Phys.*, tome **9**, p. 142 (1928).
26. TAMMAN et EWIG. — *Z. Anorg Ch.*, tome **167**, p. 390 (1927).

27. SMITH. — *Pr. Phys. Soc.*, tome **25**, p. 77 (1912-1913).
 28. CHEVENARD. — *C. R.*, tome **164**, p. 1005 (1917).
 29. WEVER. — *Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung*, tome **4**, p. 69 (1922).
 30. AUBERT. — *Thèse*, Nancy (1933).
 31. Etablissements SCHNEIDER et C^{ie} (M. DEJEAN). — *VI^e Kongr. Internat. Verbandes, Materialpr.* (1912).
-

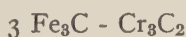
CHAPITRE IV

CARBURES DE CHROME ET DE FER

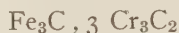
Quand on aborde l'étude des carbures doubles de fer et d'un autre métal, et plus spécialement le problème des carbures doubles de chrome et de fer, on ne peut qu'être extrêmement surpris des désaccords profonds qui existent entre les divers auteurs. Quelques extraits de bibliographie sur ce sujet vont nous faire toucher du doigt ces divergences.

CARNOT et GOUTAL (1), les premiers, dans leurs « Recherches sur l'état chimique des divers éléments contenus dans les produits sidérurgiques » ont montré que l'attaque d'un acier au chrome par l'acide chlorhydrique dilué (7 %), donne un résidu carburé contenant du chrome. Les auteurs disent avoir échoué dans l'emploi de leur liqueur d'attaque au chlorure de cuivre et de potassium et de ce fait ont dû limiter leurs recherches à des aciers à faible teneur en chrome.

Le résidu carburé fournit presque exactement à l'analyse la formule



M. L. GUILLET signale dans son livre « Les aciers spéciaux », paru en 1906 chez Dunod, que CARNOT et GOUTAL ont encore réussi à isoler

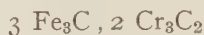


dans les ferrochromes à 57 et 59 % de chrome.

Dans d'autres aciers, ces mêmes auteurs auraient obtenu :



D'autres carbures doubles auraient pu être isolé au four électrique :



MAURER (2) signale que des aciers 0,4 à 1,2 % de carbone et 0,5 à 30 % de chrome ont été attaqués de telle façon que l'on a obtenu des résidus carburés. Ont été isolés des carbures doubles où les carbures de chrome



se trouvaient, le premier dans les aciers à 5 à 7 % de chrome, les autres dans des aciers à teneur plus riche.

MAURER n'a pu isoler de carbures comportant :



TZINBERG (3) au contraire ayant attaqué un acier à 0,75 % de carbone, 25 % de Cr et 12 % de Ni a isolé un résidu carboné qui chauffé 4.000 heures à 950° et étudié spécialement, se trouve comprendre :



Il réfute le travail de MAURER, et nie le carbure Cr_4C .

C'est alors que WESTGREN (4), étudiant un acier stainless à 13 % de Cr et 0,1 à 0,4 de C montre par une étude cristalline aux rayons X qu'il s'agit en réalité de



TOFAUTE (5-6) entreprend avec ses collaborateurs l'étude du système Cr-Fe-C. Il y trouve quatre carbures doubles :

le carbure solution solide de fer.



le carbure de chrome rhomboédrique :



le carbure de chrome cubique, solution solide :



et le carbure de chrome, solution solide orthorhombique :



SAUERWALD (8) et ses collaborateurs signale au contraire le carbure double Fe_3C , Cr_4C ; pourtant ses résidus ne semblent pas homogènes d'après les essais magnétiques qu'il a effectués.

Tout dernièrement TESTUT (7) chauffant au four à haute fréquence des mélanges de chrome et de carbone détecte les carbures de chrome :



La juxtaposition des quelques formules que nous venons de citer suffit à rendre compte de la difficulté du sujet.

D'où peuvent provenir des désaccords aussi grands : la plupart des auteurs n'ont pas isolé les carbures et ont effectués approximativement des mesures leurs permettant de déduire les formules. (MAURER) (2).

N'auront de valeur réelle que les méthodes permettant l'isolement du carbure et son étude.

Isolement de carbures de fer et de chrome

Nous devons à la bienveillance de M. CHEVENARD et des Aciéries d'Imphy, les aciers au chrome sur lesquels nous avons travaillé. Nous avons utilisé deux aciers au chrome se différenciant par leur teneur en carbone.

ACIER K 160 ET ACIER ATV 4218

	C	Si	Mn	Ni	Cr
	—	—	—	—	—
K 160	1,68	0,86	0,58	0,06	14,0
ATV 4218	0,33	0,09	1,50	36,92	10,96

Ces aciers étaient sous la forme de tournures que nous avons réduit en petits morceaux de façon à faciliter les attaques.

ATTAQUE AU CHLORURE DE CUIVRE ET DE POTASSIUM

Contrairement à ce que signalent CARNOT et GOUTAL (1), on peut attaquer un acier au chrome à teneur

en chrome supérieure à 2 % au CuCl_2 , 2 KCl en solution à 35 %.

Nous opérions de la façon suivante :

Dans un erlenmeyer de 1 litre de capacité on mettait 500 cc. de la solution à 35 % de CuCl_2 , 2 KCl. Cette solution était brassée par un courant d'azote qui empêchait l'oxydation. Une fois l'ébullition de la solution on laissait un peu refroidir. On avait ainsi classé la majeure partie de l'air.

Quand la température était de l'ordre de 90° on ajoutait les 10 gr. de copeaux d'acier ; la réaction étant exothermique se poursuivait seule ; quand la dissolution de la plus grande partie de l'acier était obtenue, on continuait cependant le chauffage jusqu'à disparition totale des copeaux. Ceci se produisait au bout d'un temps variable suivant l'acier.

C'est en effet à la suite d'une telle attaque effectuée à 90° environ que nous avons pu isoler un résidu gris métallique tout à fait semblable au carbure de fer finement pulvérisé. Il n'y avait pas lieu de léviger le produit se rassemblant très bien. Ce résidu a été, comme dans les essais signalés précédemment, lavé au chlorure de cuivre et de potassium bouillant, puis à l'eau bouillante, puis à l'eau, enfin à l'alcool et à l'éther.

Dans le cas de l'acier K on effectuait une telle désagrégation en 2 heures environ à 90-95°, 10 gr. d'acier étant attaqués par 500 cc. de la solution CuCl_2 , 2 KCl à 35 %.

Le résidu était de l'ordre de 10 % dans ce cas.

Par contre pour l'acier ATV à haute teneur en nickel l'attaque demandait de 6 à 8 heures, le résidu n'excédait pas les 5 %, dans les mêmes conditions.

Nous avons constaté à l'analyse l'absence de silice dans les deux échantillons de résidu, ainsi que de nickel dans le résidu provenant de l'acier ATV.

Dans le début de notre travail (page 16) nous avons signalé la disparition du silicium dans une autre attaque (désagrégation acide).

Attaque d'un acier mangano-siliceux

Nous avons appliqué la méthode de désagrégation à un acier mangano siliceux, que nous avaient gracieusement envoyé les Acieries de Longwy. Cet acier avait la composition suivante :

C	Si	Mn	P	S
—	—	—	—	—
0,437	2,20	0,65	0,026	0,018

Si on attaque 10 grammes d'acier le résidu s'il contient toute la silice doit être de 471 mgr. environ. Or, après une désagrégation très lente, 4 heures environ, on obtient péniblement 100 mgr. de résidu, soit 21,2 % de la silice théorique. Mais ce résidu n'est pas que de la silice, en effet, celle-ci est extractible avec une liqueur étendue de CO_3Na^2 , mais CO_3Na_2 à 1 % nous donne à peine 20 % de ce résidu, soit 20 mgr. de silice qui correspondent à 9,35 mgr. de Si, soit 4,25 % du silicium initial.

On peut supposer que le reste du silicium est perdu à la filtration sous forme de silice colloïdale, le réactif oxydant le silicium.

Dans le cas du résidu de chrome on peut admettre que la même proportion de silice est retenue.

Donc si l'on attaque l'acier K 160 par exemple sur 10 gr. nous aurons 86 mg. de silicium qui donneront après attaque 3,6 mg. de silicium, soit 7,7 mg. de SiO_2 dans plus d'un gramme de résidu. Il est donc très délicat de retrouver 3 mg. de SiO_2 sur une prise de 500 mg. environ. On comprend qu'on ne l'ai pas retrouvé, étant donné les difficultés de l'attaque.

Nous étions donc en possession de deux aciers à teneur en C et Cr assez différentes nous donnant des résidus ne renfermant que Cr, Fe et C.

Nous étions en mesure de préparer relativement facilement ces résidus et nous nous sommes proposés de les étudier pour voir et les rapports de structure qu'ils présentent et les analogies que nous pourrions y trouver avec le carbure de fer Fe_3C .

ETUDE DU RÉSIDU DE L'ACIER K 160

Ce résidu, avons nous dit, se présente sous la forme d'une poudre gris clair, métallique, extrêmement fine. Nous en avons préparé une quantité de l'ordre de 15 gr. Nous séchions alors le produit sous vide phosphorique, en effet dans le cas de poudres fines et de carbone à fort pouvoir adsorbant, il est préférable de laver à l'eau très chaude sur essoreuse Buchner

plutôt que de filtrer sur creuset de Schott comme nous l'avons fait pour le carbure de fer, ceci pour deux raisons: la poudre de résidu trop fine passe à travers les creusets filtrants G₃ ou bien colmate les creusets G₄; ensuite le carbone à pouvoir adsorbant élevé s'empare des solvants utilisés et ne les rend plus si bien qu'au dosage du carbone par combustion, on peut avoir des sources d'erreurs.

Nous donnerons en addenda quelques remarques analytiques; signalons toutefois que le Cr a été dosé par réduction à As₂O₃ de l'anhydride chromique CrO₃ obtenu après peroxydation à HClO₄. Le fer a été isolé du milieu peroxydé sous forme de Fe(OH)₃ et dosé par réduction à TiCl₃.

C'est le dosage du carbone qui nous a apporté le plus de difficultés. Nous espérions pouvoir doser le carbone suivant la méthode classique de combustion dans un courant d'oxygène avec dosage du CO² formé soit gravimétriquement, soit volumétriquement.

Voici les premiers résultats auxquels nous sommes arrivés:

Chrôme	46,5 %
Fer	40 %
C	8,5 %
	95,0 %

Restaient donc 5 % d'indosé, la recherche du Ni et du Si n'ayant pas expliqué cette différence, non plus que les analyses successives que nous avons effectuées, force nous a été d'admettre que cet indosé était pré-

cisément le carbone *combiné* que nous ne savions brûler. Nous avons essayé alors la combustion à 1.200-1.300° avec des adjurants tels que l'oxyde de cobalt, l'oxyde de cuivre, le cuivre métallique, etc., sans résultat appréciable. Ne possédant pas de bombe à deux pointeaux nous avons envoyé ce produit à analyser à un laboratoire en possédant une, sans plus de succès.

Nous avons un moyen de contrôle du carbone non combiné, isolé par désagrégation du carbone. Ce carbone comme nous l'avons expliqué précédemment a un haut pouvoir adsorbant vis-à-vis de l'eau et de l'iode.

Nous pouvons essayer de doser l'eau adsorbée sur le carbure isolé dans l'acier K 160. Et approximativement nous savons que le carbone retient 20 % d'eau et que cette eau n'est chassée qu'à 600°. Nous pouvons en déduire *grossièrement* la proportion de carbone libre. On trouve ainsi de l'ordre de 7 %. C'est en somme une indication.

Admettons donc que nous avons bien 8,5 % de C libre élémentaire et que tout le carbone combiné ait résisté à l'oxydation, sa teneur serait donc 5 %.

Rapportons alors à 100 en enlevant les 8,5 % de C élémentaire, nous trouverons :

Cr	50,83 %
Fe	43,7 %
C	5,46 %
	99,99 %

qui peut être considérée comme l'analyse du carbure, résidu de l'attaque à CuCl_2 , 2 KCl de l'acier au chrome K 160.

Ce résidu paraît inattaquable aux divers réactifs que nous avons jusqu'ici utilisés, en particulier une attaque nouvelle à CuCl_2 , 2 KCl prolongée des jours à l'ébullition ne le modifie pas.

Malgré le peu de certitude du chiffre de carbone (il se pourrait que les parties les plus fines du carbure entrent quand même en réaction) le chiffre en carbone serait alors plus élevé; on peut essayer de trouver la formule correspondante. On ne trouve pas de formule simple, ce qui laisse bien place à l'hypothèse ci-dessus que le dosage du carbone libre seul est impossible à faire avec exactitude.

ETUDE DU RÉSIDU DE L'ACIER ATV 4218

Toute autre est la réaction de séparation de ce résidu. L'attaque, comme nous l'avons dit est très pénible, 6 heures au minimum presque à l'ébullition. Le résidu est noirâtre, beaucoup moins dense, beaucoup plus riche en carbone. Il fallait le passer au mortier et éliminer tous les fragments non attaqués, durs, à ce moment nous avons constaté que contrairement au carbure de fer le résidu n'est pas magnétique. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Nous avons sur ce produit essayé dès que nous en avons eu une quinzaine de grammes le dosage du carbone. Nous n'avons pu réaliser ce dosage pour la raison suivante: la teneur en carbone libre était infi-

niment plus forte que dans le premier cas, le produit brûlait partiellement avant d'être au fond du four à combustion et ensuite il n'y avait, pas plus que dans le cas précédent, aucun moyen d'assurer la combustion totale.

Après dosage effectué comme précédemment nous avons pu attribuer à notre résidu l'analyse *approximative* suivante :

Fe = 17,2 %

Cr = 56 %

Absence complète de Ni, Si, etc...

Il y a lieu de remarquer ici qu'étant donné la difficulté de carburisation du nickel il n'est pas étonnant qu'il soit totalement attaqué, n'étant pas dans la phase cémentite.

Dans ce cas, l'indosé est donc considérable : 26,8 %.

Nous avons alors appliqué nos deux méthodes d'approximation consistant à sécher le produit dans un courant d'azote rigoureusement sec et vers 600°. Nous avons ainsi extrait 4,3 % d'eau si bien que notre carbone peut être évolué à $5 \times 4,3 = 21,5$ %. (En admettant 20 % d'eau comme plus haut).

Pour avoir une sorte de contrôle de nos approximations nous avons essayé la méthode à l'iode. Pour cela nous agitions à la machine à secouer un poids connu de carbure avec une solution d'iode N/500. Nous mesurions l'abaissement de titre de cette solution en nous assurant qu'il n'y avait pas eu réaction de l'iode sur le carbure (pratiquement on trouve toujours des traces de fer dans la solution).

On arrive ainsi à faire adsorber à 500 mg. de carbure 19,6 mg d'iode, ce qui correspond à 25 % de carbone libre environ en admettant que le carbone adsorbe 15 % d'iode.

On arrive ainsi à deux valeurs comparables malgré l'approximation employée.

Nous nous arrêtons à la méthode à H_2O , la précision est meilleure du fait que nous sommes certains de chasser toute l'eau à 600° , tandis que notre adsorption d'iode à froid est une réaction lente, pas forcément totale, et il se peut même qu'il y ait une attaque du carbure par l'iode, insignifiante peut-être, mais sensible tout de même à une concentration de l'ordre de $N/500$.

Nous obtenons ainsi une analyse qui est la suivante :

Cr	56
Fe	17,3
C libre	21,5
C combiné	5,3 par différence

Rapportons à 100 sur le produit privé de carbone libre.

Cr	71,35
Fe	21,9
C	6,75

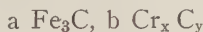
La forte teneur en carbone libre de ce résidu nous avait fait espérer que par une lévigation dans les liqueurs lourdes on aurait une séparation possible.

On fait une première constatation qui est la suivante, le résidu n'est pas mouillé par la trichloréthylène, par exemple. Nous avons émis l'idée que c'était le carbone qui gorgé d'eau présentait une tension interfaciale telle qu'il n'y a pas mouillage vis-à-vis de la phase trichloréthylène. Et de fait le carbure séché à 600° dans un courant d'azote sec se mouille parfaitement. Nous pensions tenir la clef du succès, mais la partie lévignée possède exactement la même composition que la phase initiale. L'essai de divers agents mouillants, en particulier le citronellal, que nous avons fait, n'a pas été plus concluant.

Un tel carbure ne peut pas non plus se représenter par une formule simple.

ESSAIS DE DÉDOUBLEMENT D'UNE TELLE CÉMENTITE

Nous nous étions demandés si un carbure tel que ceux que nous avons obtenu pouvait conduire à du carbure de chrome pur. En effet, ce qui apparaît résistant au point de vue chimique dans un corps tel que



c'est précisément la partie Cr_xC_y puisque nous savons que Fe_3C , par exemple, se démolit dans l'attaque au chlorure de cuivre et de potassium.

Nous avons donc essayé si cette réaction de CARNOT et GOUTAL qui permettait l'isolement du carbure double, était capable de démolir ce carbure par action prolongée. autrement dit, le produit auquel on arrivait

était-il un terme de réaction ou un composé en évolution.

Cet essai a surtout porté sur le carbure de l'acier ATV, le carbure de l'acier K 160 s'étant révélé très résistant.

Nous avons donc fait de multiples essais d'attaque tant à la liqueur de CARNOT et GOUTAL qu'à l'acide nitrique de densité $> 1,52$.

Nous n'avons rien pu déterminer de net.

En effet la seule grandeur que nous puissions considérer est le rapport Fe/Cr puisque rien ne peut nous renseigner sur le degré d'hydratation du carbone élémentaire. Nous avons poursuivi ces réactions d'attaque plusieurs semaines :

à l'ébullition : dans le cas de la solution CuCl_2 , 2 K Cl, à 35 % ;

à froid : $t < 35^\circ$, pour l'attaque nitrique $d > 1,52$.

Nous n'avons rien pu observer de net malgré ces essais.

Le rapport Fe/Cr ne varie pas d'une façon continue dans ces réactions et pas de valeurs suffisamment grandes pour qu'il y ait indication.

Tout se passe comme si nous n'étions pas en présence d'un composé défini, mais bien d'une solution solide à résistance chimique maxima, présentant cependant une faible réactivité aux agents énergiques.

Et voilà sans doute le nœud du problème :

Les divers carbures de chrome et de fer qui ont été signalés seraient des solutions solides de carbures de chrome et de fer. Mais il se peut très bien et tout

porte à le croire que le chrome remplace le fer dans la maille de la cémentite, nous nous trouvons alors en face de $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$.

Les deux analyses auxquelles nous avons abouti, malgré leur approximation nous indiquent un résultat assez voisin :

Composition	Fe_3C	En atomes	K 160	En atomes	ATV 4218	En atomes
—	—	—	—	—	—	—
Chrome			50,83	} 3,8	71,35	} 3
Fer	93,3	3	43,7		21,9	
Carbone	6,69	1	5,46	1	6,75	1

Il y a un accord assez grossier (surtout pour le K 160 où le facteur est le plus important) mais deux seules choses peuvent éclaircir totalement ce problème.

La séparation rigoureuse du carbone libre qui nous semble impossible — le dosage exact du carbone combiné avec toutes ses difficultés. — Nulle part dans la littérature on n'attire l'attention sur ces difficultés, nulle part on ne trouve d'analyse exacte des carbures doubles, nulle part le problème du carbone libre n'est envisagé.

ESSAIS PHYSIQUES

Pour essayer d'avoir plus de renseignements sur la constitution de nos cémentites nous avons essayé d'utiliser quelques mesures physiques. En particulier

nous songions à déterminer le point de Curie. Or, l'essai qu'à bien voulu faire pour nous M. le Professeur R. CHEVALLIER nous montre que le carbure de l'acier K 160, c'est-à-dire le plus riche en fer est à peine magnétique.

Son coefficient d'animation χ rapporté à un gramme de produit est

$$24,7 \cdot 10^{-6}$$

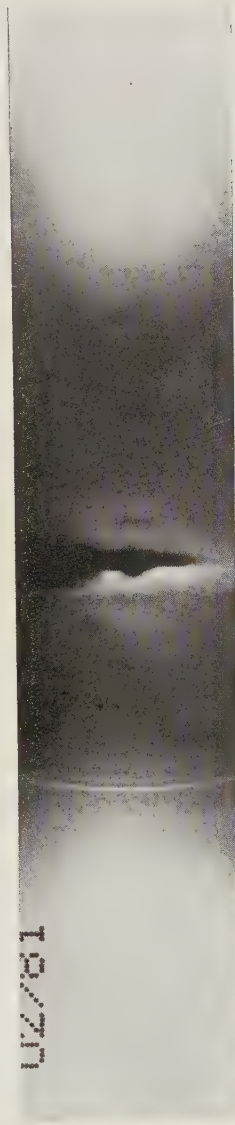
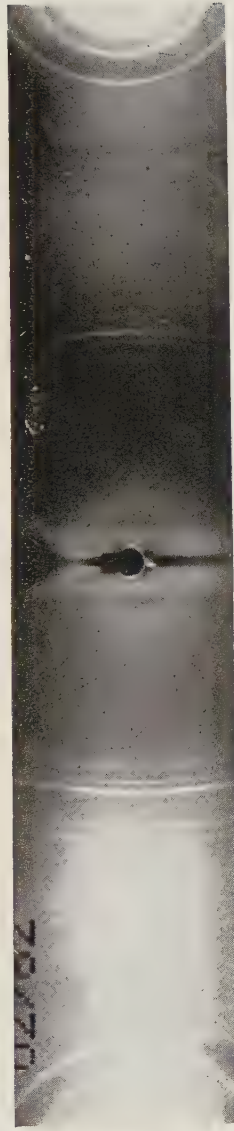
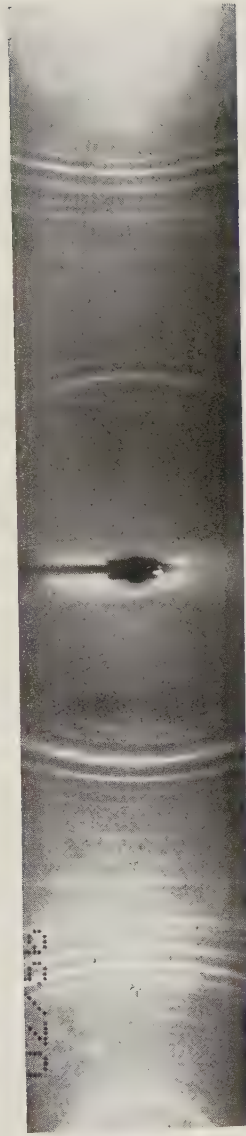
c'est-à-dire extrêmement faible.

Nous avons alors fait faire le diagramme aux rayons X de nos différents carbures. M. FOURNIER du Laboratoire d'Essais de l'Aéronautique, à bien voulu prendre pour nous ces diagrammes.

Il y a parenté des trois corps, cémentite, carbure K 160, carbone ATV 4.218.

Nous sommes en droit de conclure au carbure complexe de chrome et de fer où le fer perd ses propriétés ferromagnétiques. Le chrome passe dans la phase cémentite où il remplace atome à atome de fer.

Diagrammes Rayons X



2756 : Cimentite Fe_3C 2782 : Carbure Fe - Cr de K. 160
2781 : Carbure Fe - Cr de ATV. 4218

BIBLIOGRAPHIE

Carbures doubles de chrome et de fer

1. CARNOT et GOUTAL. — *C. R.*, tome **126**, p. 1240 (1898).
 2. MAURER. — *Arch. Eisenhütten w.*, tome **7**, pp. 247-256 (1933).
 3. TZINBERG. — *Zavodskaja Lab.*, tome **3**, p. 1128 (1934).
 4. WETGREN. — *Jernkontorets Ann.*, tome **117**, pp. 501-512 (1933).
 5. TOFAUTE et SPONHAUER. — *Arch. Eisenhütten w.*, tome **8**, pp. 449-506 (1935).
 6. TOFAUTE, KUTTNER et BÜTTINGHAUS. — *Arch. Eisenhütten w.*, t. **9**, p. 607-617 (1935).
 7. TESTUT. — *C. R.*, tome **203**, p. 1007 (1936).
 8. SAUERWALD. — *Z. Anorg. Ch.*, tome **161**, p. 316 (1927).
-

ADDENDA

QUELQUES NOTES ANALYTIQUES

Essai d'isolement de résidus métalliques carburés à partir de ferromolybdènes

L'application de la méthode au chlorure de cuivre et de potassium à 35 %, à des ferromolybdènes ne conduit malheureusement pas à un résidu métallique carburé. Tantôt en effet nous sommes arrivés à des solutions colloïdales (bleus de MoO_2), tantôt nous avons obtenu un précipité jaune volumineux de MoO_3 .

Nous avons effectué le dosage des traces de molybdène par la méthode colorimétrique (extraction du sulfocyanure de molybdène à l'acétate d'amylo). Au contraire dans le cas de fortes teneurs nous avons utilisé la méthode de précipitation sous forme de MoS_2 puis grillage du sulfure (la précipitation se faisait sous pression d' H_2S au bain-marie).

Nous avons appliqué une seconde méthode de séparation due à notre ami J. AUBRY (*Bul. Soc. Chim.*, février 1937), qui avait constaté que le molybdène réagissait sur des solutions neutres de KMnO_4 à la faveur de la formation de molybdates de potassium.

Cette réaction est totale. En effet le ferromolybdène finement pulvérisé réagit bien mais tout s'attaque et on n'a que Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 comme résidus.

Attaque d'un ferromolybdène à HClO_4

On connaît la difficulté d'attaque des ferromolybdènes, on sait d'autre part qu'il n'existe pas de bonne insolubilisation de l'anhydride MoO_3 du fait de la formation de divers acides complexes: acide chloromolybdique, ou sulfomolybdique, etc...

Nous avons trouvé que l'acide perchlorique était un réactif d'attaque extrêmement commode dans le cas de ferromolybdènes. Nous avons constaté l'insolubilisation d'anhydride molybdique MoO_3 pur en aiguilles très fines comme le montre le microscope. Cette insolubilisation a lieu très facilement aux fumées blanches de HClO_4 .

La filtration de MoO_3 sur creuset de Schott G_4 n'offre aucune difficulté. On constate que MoO_3 ainsi libéré réagit facilement sur la potasse diluée et peut être dosé volumétriquement. Le seul ennui est la solubilité relative de MoO_3 dans les liquides de lavage chargés d'entraîner l'excès de HClO_4 adhérent au précipité.

Sans grandes précautions on a après lavage 95 % de MoO_3 total, ce qui pourrait être un moyen de contrôle rapide. Le dosage colorimétrique du molybdène dans le liquide de filtration et de lavage conduit à la totalité.

Cette méthode ne semble donc pas très précise mais du point de vue chimique il était curieux de signaler l'insolubilisation relative de MoO_3 par HClO_4 .

HClO_4 est donc un des sels acides ne formant pas de complexe avec MoO_3 . Cette réaction pourrait trouver son emploi en chimie analytique qualitative pour la diagnose du molybdène.

DOSAGE DU CHRÔME

Nous avons eu à effectuer de très nombreux dosages de chrome durant notre travail. Il nous fallait à la fois un réactif d'attaque sûr et un oxydant énergétique permettant d'arriver facilement à Cr^{vi} , nous avons donc appliqué la méthode d'oxydation à HClO_4 , qui nous a donné toute satisfaction.

Nous attirerons cependant l'attention sur deux points :

L'attaque par HClO_4 concentré et la peroxydation aux fumées blanches se fait très normalement. Mais il arrive que l'on obtienne des valeurs en Cr trop faibles. Il y a une raison très simple à ce phénomène.

La décomposition de HClO_4 a lieu, à de telles concentrations, en HCl qui réagissant sur CrO_3 déjà isolé conduit au chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 . Notre ami X. THIESSE a mis en évidence cette décomposition en HCl (*Thèse* Nancy 1937).

Nous avons pu montrer qu'en opérant dans un Corleiss la peroxydation et en faisant passer un courant d'oxygène on arrivait à enlever des quantités énormes de chrome (30 à 40 % du Cr total).

Il convient donc d'utiliser pour les attaques des récipients à col suffisamment long *pour obtenir un refroidissement des vapeurs important et une condensation de CrO_2Cl_2 .*

Un ballon de 500 cc. à fond plat convient tout à fait bien. Il suffit de réduire la section de passage des gaz au moyen d'un petit entonnoir par exemple.

La seconde difficulté est la réduction de CrO_3 par As_2O_3 . Cette réaction s'écrit :



Du point de vue oxydo-réduction et domaine de réaction, elle a été étudiée par notre ami X. THIESSE (*Thèse Nancy 1937*) et se montre infiniment plus rapide en milieu acide qu'en milieu neutre. Il faut une acidité libre d'environ 10 % en H_2SO_4 pour qu'elle soit facile.

Dans ces conditions le dosage du chrome est fort rapide. On doit ajouter que la séparation du fer dans les solutions d'attaque perchlorique était toujours faite par isolement de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et reprécipitation car le chrômate est très intensément retenu.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail nous avons brièvement rapporté à la fin de chaque chapitre les conclusions essentielles. Nous noterons donc qu'au

Chapitre premier nous avons exposé dans le détail les diverses méthodes d'isolement du carbure de fer et décrit le processus que nous avons suivi dans ce but ; au

Chapitre II nous avons étudié la curieuse dégradation de la cémentite en ses éléments Fe et C ; nous avons exposé les théories proposées de ce phénomène et tenté d'en donner une explication simple, étayée par divers faits expérimentaux (réaction des sels oxydants, acides oxydants, réaction de l'iode). Au

Chapitre III nous avons donné quelques aperçus sur la structure de la molécule de carbure de fer et essayé de prévoir la formation de carbures éthyléniques à longue chaîne, trouvés à l'analyse dans la décomposition acide.

Nous avons en outre donné une confirmation de la valeur 210° pour le point de Curie de la cémentite ;

la détermination du potentiel électrochimique du carbure de fer nous a conduit à admettre que ce potentiel était plus noble de 0°200 environ que celui du fer en milieu neutre.

un diagramme de Rayons X particulièrement net a été également présenté. Au

Chapitre IV nous avons étudié le carbure complexe de Cr et de Fe, montré le peu d'accord existant dans la bibliographie à ce sujet.

Nous avons indiqué que l'attaque d'aciers au chrome par le réactif de CARNOT et GOUTAL était un moyen simple d'isolement de carbures mixtes de Cr et de Fe, mélangés de carbone élémentaire, au sujet desquels nous avons signalé diverses difficultés analytiques. Ces carbures doubles semblent être des *cémentites complexes* où le chrome et le fer se remplacent atome à atome et où le fer voit ses propriétés magnétiques atténuées, pratiquement disparues.

Nous avons présenté trois diagrammes Rayons X montrant l'analogie frappante qui existe entre la cémentite et les deux carbures mixtes que nous avons isolés, analogie qui doit se traduire par une similitude de structure. En

ADDENDA nous avons signalé quelques notes d'analyse.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	7
CHAPITRE I. — <i>Isolément</i> du carbure de fer	9
CHAPITRE II. — <i>Dégradation</i> de la cémentite; <i>théorie</i> de cette décomposition. <i>Influence des ions H^+, Fe^{++}</i> <i>et de l'oxydation</i>	19
CHAPITRE III. — Aperçu sur la <i>structure</i> du carbure de <i>fer. Données physiques</i> : Point de Curie - Potentiel électrochimique	43
CHAPITRE IV. — <i>Carbures complexes</i> de Cr et de Fe. <i>Hypothèse des cémentites complexes</i> . Diagrammes de Rayons X	63
ADDENDA. — <i>Notes analytiques</i>	81
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	85

DEUXIÈME SUJET

Proposition donnée par la Faculté:

STRUCTURE DE L'AMIDON

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 12 Octobre 1937.

Le Doyen de la Faculté,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 13 Octobre 1937.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

BRUNTZ.

